

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Dezember 2002 (19.12.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/100979 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09K 19/46, 19/58

(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/05388

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Mai 2002 (16.05.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 28 773.9 13. Juni 2001 (13.06.2001) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): SUERMANN, Juliane [DE/DE]; Im Hirtengrund 2, 64297 Darmstadt (DE). TAUGERBECK, Andreas [DE/DE]; Am Erlenberg 16A, 64285 Darmstadt (DE). KIRSCH, Peer [DE/DE]; Wilhelm-Leuschner-Strasse 13, 64253 Darmstadt (DE). PAULUTH, Detlef [DE/DE]; Königsberger Str. 17, 64372 Ober-Ramstadt (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 02/100979 A1

(54) Title: FLUID CRYSTALLINE MEDIUM AND HIGH-TORSION LIQUID CRYSTALLINE DISPLAY DEVICE

(54) Bezeichnung: FLÜSSIGKRISTALLINES MEDIUM UND FLÜSSIGKRISTALLANZEIGE MIT HOHER VERDRILLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a high-torsion liquid crystalline medium, the use thereof for electro-optical purposes, and display devices containing said medium.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein flüssigkristallines Medium mit hoher Verdrillung, seine Verwendung für elektrooptische Zwecke und dieses Medium enthaltende Anzeigen.

Flüssigkristallines Medium und Flüssigkristallanzeige mit hoher Verdrillung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein flüssigkristallines Medium mit hoher Verdrillung, seine Verwendung für elektrooptische Zwecke und dieses Medium enthaltende Anzeigen.

10 Flüssigkristallanzeigen sind aus dem Stand der Technik bekannt. Die gebräuchlichsten Anzeigevorrichtungen beruhen auf dem Schadt-Helfrich-Effekt und enthalten ein Flüssigkristallmedium mit verdrillt nematischer Struktur, wie beispielsweise TN-Zellen ("twisted nematic") mit Verdrillungswinkeln von typischerweise 90° und STN-Zellen ("super-twisted nematic") mit Verdrillungswinkeln von typischerweise 180 bis 270°. Ferner sind ferroelektrische Flüssigkristallanzeigen bekannt, die ein 15 Flüssigkristallmedium mit verdrillt smektischer Struktur enthalten. Die verdrillte Struktur wird in diesen Anzeigen üblicherweise durch Zusatz eines oder mehrerer chiraler Dotierstoffe zu einem nematischen oder smektischen Flüssigkristallmedium erzielt.

20 Darüber hinaus sind Flüssigkristallanzeigen bekannt, die Flüssigkristall-(FK-) medien mit chiral nematischer oder cholesterischer Struktur enthalten. Diese Medien weisen im Vergleich zu den Medien aus TN- und STN-Zellen eine deutlich höhere Verdrillung auf.

25 Cholesterische Flüssigkristalle zeigen Selektivreflektion von zirkular polarisiertem Licht, wobei der Drehsinn des Lichtvektors dem Drehsinn der cholesterischen Helix entspricht. Die Reflektionswellenlänge λ ergibt sich aus der Ganghöhe (engl. "pitch") p der cholesterischen Helix und der mittleren Doppelbrechung n des cholesterischen Flüssigkristalls gemäß 30 Gleichung (1):

$$\lambda = n \cdot p \quad (1)$$

Die Begriffe "chiral nematisch" und "cholesterisch" werden im Stand der Technik nebeneinander verwendet. "Chiral nematisch" bezeichnet oft FK- 35 Materialien bestehend aus einer nematischen Wirtsmischung, die mit einer optisch aktiven Komponente dotiert ist, welche eine helikal verdrillte

Überstruktur induziert. Dagegen bezeichnet "cholesterisch" oft chirale FK-Materialien, zum Beispiel Cholesteryl-derivate, die eine "natürliche" cholesterische Phase mit helikaler Verdrillung aufweisen. Beide Begriffe werden auch parallel zur Bezeichnung desselben Gegenstandes
5 verwendet. In der vorliegenden Anmeldung wird für beide oben genannten Typen von FK-Materialien der Begriff "cholesterisch" verwendet, wobei dieser Begriff die jeweils weitestgehende Bedeutung von "chiral nematisch" und "cholesterisch" umfassen soll.

10 Die gebräuchlichsten cholesterischen Flüssigkristall- (CFK-) Anzeigen sind die sogenannten SSCT- (engl. "surface stabilized cholesteric texture") und PSCT- (engl. "polymer stabilized cholesteric texture") Anzeigen.

SSCT- und PSCT-Anzeigen enthalten üblicherweise ein CFK-Medium,
15 welches zum Beispiel im Ausgangszustand eine planare, Licht einer bestimmten Wellenlänge reflektierende Struktur aufweist, und durch Anlegen eines elektrischen Wechselspannungspulses in eine fokal konische, Licht streuende Struktur geschaltet werden kann, oder umgekehrt.

20 Diese Anzeigen sind bistabil, d.h. nach Abschalten des elektrischen Feldes bleibt der jeweilige Zustand erhalten und wird erst durch Anlegen eines erneuten Feldes wieder in den Ausgangszustand überführt. Zur Erzeugung eines Bildpunktes genügt daher ein kurzer Spannungspuls, im Gegensatz
25 z.B. zu elektrooptischen TN- oder STN-Anzeigen, in welchen das FK-Medium in einem angesteuerten Bildpunkt nach Abschalten des elektrischen Feldes sofort in den Ausgangszustand zurückkehrt, so daß zur dauerhaften Erzeugung eines Bildpunkts eine Aufrechterhaltung der Ansteuerungsspannung nötig ist.

30 Bei Anlegen eines stärkeren Spannungspulses wird das CFK-Medium in einen homöotropen, transparenten Zustand überführt, von wo aus es nach schnellem Ausschalten der Spannung in den planaren, bzw. nach langsamem Ausschalten in den fokal konischen Zustand relaxiert.

35

Die planare Orientierung des CFK-Mediums in CFK-Zellen im Ausgangszustand wird in SSCT-Anzeigen beispielsweise durch Oberflächenbehandlung der Zellwände erreicht. In PSCT-Anzeigen enthält das CFK-Medium zusätzlich ein phasensepariertes Polymer oder Polymernetzwerk, das die Struktur des CFK-Mediums im jeweils angesteuerten Zustand stabilisiert.

WO 92/19695 und US 5,384,067 beschreiben zum Beispiel eine PSCT-Anzeige enthaltend ein CFK-Material mit positiver dielektrischer Anisotropie und bis zu 10 Gew. % eines phasenseparierten Polymernetzwerks, das in dem Flüssigkristallmaterial dispergiert ist. US 5,453,863 beschreibt beispielsweise eine SSCT-Anzeige enthaltend ein polymerfreies CFK-Material mit positiver dielektrischer Anisotropie.

CFK-Anzeigen benötigen im Allgemeinen keine Hintergrundbeleuchtung. Das CFK-Medium in einem Bildpunkt zeigt im planaren Zustand selektive Lichtreflektion einer bestimmten Wellenlänge gemäß obenstehender Gleichung (1), so daß der Bildpunkt z.B. vor einem schwarzen Hintergrund in der entsprechenden Reflektionsfarbe erscheint. Die Reflektionsfarbe verschwindet beim Wechsel in den fokal-konischen, streuenden oder homöotropen, transparenten Zustand.

Aus den oben genannten Gründen weisen CFK-Anzeigen gegenüber TN- oder STN-Anzeigen einen deutlich geringeren Stromverbrauch auf. Darüber hinaus zeigen sie im streuenden Zustand keine oder nur geringe Blickwinkelabhängigkeit. Außerdem benötigen sie keine Aktivmatrix-Ansteuerung wie bei TN-Anzeigen, sondern können im einfacheren Multiplex oder Passivmatrix-Verfahren betrieben werden.

Ein CFK-Medium für die oben genannten Anzeigen kann beispielsweise durch Dotierung einer nematischen FK-Mischung mit einem hochverdrillenden chiralen Dotierstoff hergestellt werden. Die Ganghöhe p der induzierten cholesterischen Helix ergibt sich dann aus der Konzentration c und dem Verdrillungsvermögen HTP (engl. "helical twisting power") des chiralen Dotierstoffes gemäß Gleichung (2):

$$p = (\text{HTP} \cdot c)^{-1} \quad (2)$$

- Es ist auch möglich, zwei oder mehrere Dotierstoffe zu verwenden, beispielsweise um die Temperaturabhängigkeit der HTP der einzelnen
- 5 Dotierstoffe zu kompensieren und somit eine geringe Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe und der Reflektionswellenlänge des CFK-Mediums zu erreichen.
- Für eine Verwendung in den oben genannten CFK-Anzeigen sollten die
- 10 chiralen Dotierstoffe ein möglichst hohes Verdrillungsvermögen mit geringer Temperaturabhängigkeit, hohe Stabilität und gute Löslichkeit in der flüssigkristallinen Wirtsphase aufweisen. Außerdem sollten sie die flüssigkristallinen und elektrooptischen Eigenschaften der flüssigkristallinen Wirtsphase möglichst nicht negativ beeinflussen. Ein.
- 15 hohes Verdrillungsvermögen der Dotierstoffe ist unter anderem zur Erzielung von kleinen Ganghöhen z.B. in cholesterischen Anzeigen erwünscht, aber auch, um die Konzentration des Dotierstoffes senken zu können. Dadurch wird einerseits eine mögliche Beeinträchtigung der Eigenschaften des Flüssigkristallmediums durch den Dotierstoff verringert,
- 20 und andererseits der Spielraum hinsichtlich der Löslichkeit des Dotierstoffs vergrößert, so daß z.B. auch Dotierstoffe mit geringerer Löslichkeit verwendet werden können.
- Die Flüssigkristallmedien müssen für die Verwendung in den oben
- 25 genannten CFK-Anzeigen eine gute chemische und thermische Stabilität und eine gute Stabilität gegenüber elektrischen Feldern und elektromagnetischer Strahlung besitzen. Ferner sollten die Flüssigkristallmaterialien eine breite cholesterische Flüssigkristallphase mit hohem Klärpunkt, eine ausreichend hohe Doppelbrechung, hohe positive
- 30 dielektrische Anisotropie und niedrige Rotationsviskosität besitzen.
- Die CFK-Materialien sollten außerdem so beschaffen sein, daß durch einfache und gezielte Variation unterschiedliche Reflektionswellenlängen insbesondere im sichtbaren Bereich realisiert werden können. Ferner
- 35 sollten sie eine niedrige Temperaturabhängigkeit der Reflektionswellenlänge aufweisen.

Da Flüssigkristalle in der Regel als Mischungen mehrerer Komponenten zur Anwendung gelangen, ist es wichtig, daß die Komponenten untereinander gut mischbar sind. Weitere Eigenschaften, wie die dielektrische Anisotropie und die optische Anisotropie, müssen je nach Zellentyp unterschiedlichen Anforderungen genügen.

Mit den aus dem Stand der Technik zur Verfügung stehenden Medien ist es jedoch nicht möglich, günstige Werte für alle oben genannten Parameter zu realisieren.

So beschreibt zum Beispiel EP 0 450 025 eine cholesterische Flüssigkristallmischung bestehend aus einem nematischen Flüssigkristall mit zwei oder mehr chiralen Dotierstoffen. Die darin gezeigten Mischungen besitzen jedoch nur eine geringe Doppelbrechung und niedrige Klärpunkte. Außerdem enthalten sie einen hohen Anteil von 26 % an chiralen Dotierstoffen.

Es besteht somit ein großer Bedarf nach FK-Medien für CFK-Anzeigen mit hoher Verdrillung, großem Arbeitstemperaturbereich, kurzen Schaltzeiten, niedriger Schwellenspannung und geringer Temperaturabhängigkeit der Reflektionswellenlänge, die die Nachteile der aus dem Stand der Technik bekannten Medien nicht oder nur in geringerem Maße aufweisen.

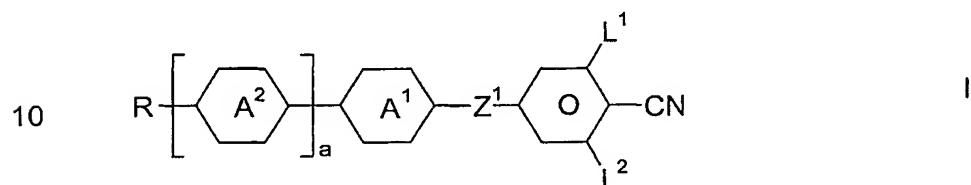
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Medien für CFK-Anzeigen bereitzustellen, welche die oben genannten geforderten Eigenschaften aufweisen und die Nachteile der aus dem Stand der Technik bekannten Medien nicht oder nur in geringerem Maße besitzen.

Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man in CFK-Anzeigen erfindungsgemäße Medien verwendet.

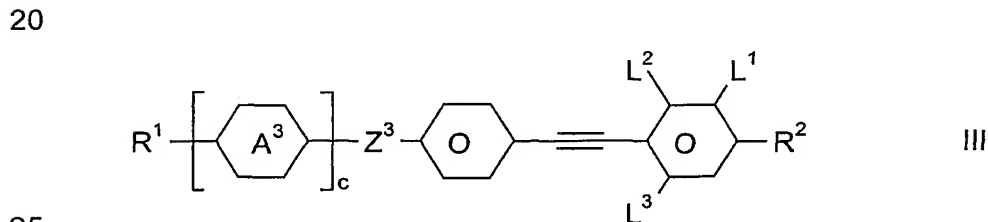
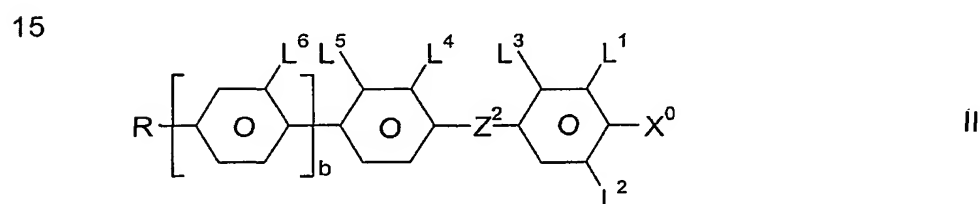
Gegenstand der Erfindung ist somit ein flüssigkristallines Medium mit helikal verdrillter Struktur enthaltend eine nematische Komponente und eine optisch aktive Komponente, dadurch gekennzeichnet daß

die optisch aktive Komponente eine oder mehrere chirale Verbindungen enthält, deren Verdrillungsvermögen und Konzentration so gewählt sind, daß die Helixganghöhe des Mediums $\leq 1 \mu\text{m}$ ist, und

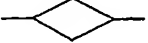
- 5 die nematische Komponente eine oder mehrere Verbindungen der Formel I

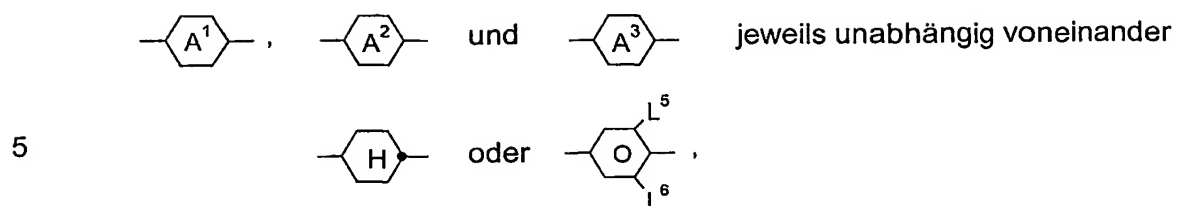


und eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den Formeln II und III



enthält, worin

- 30 R, R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF₃ oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch
- 35 , -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -C≡C- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,



- 10
- L¹ bis L⁶ jeweils unabhängig voneinander H oder F,
- Z¹ -COO- oder, falls mindestens einer der Reste A¹ und A² trans-1,4-Cyclohexylen bedeutet, auch -CH₂CH₂- oder eine Einfachbindung,
- 15
- Z² -CH₂CH₂- oder eine Einfachbindung,
- Z³ -COO-, -CH₂CH₂- oder eine Einfachbindung,
- 20
- X⁰ F, Cl, CN, halogeniertes Alkyl, Alkenyl oder Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen, und

a, b und c jeweils unabhängig voneinander 0 oder 1

bedeuten.

25

Die Verwendung der Verbindungen der Formel I, II und III in den Mischungen für erfindungsgemäße CFK-Anzeigen bewirkt eine hohe Polarität, d.h. niedrige Schwellenspannungen, sowie einen hohen Δn – Wert, d.h. hohe Transmission im geschalteten Zustand

30

Die Verbindungen der Formel I verringern insbesondere die Schwellenspannung.

35

Die Verbindungen der Formel II und III erhöhen insbesondere die Doppelbrechung und damit den Kontrast.

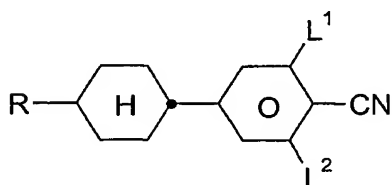
Weiterhin zeichnen sich die erfindungsgemäßen Mischungen durch folgende Vorzüge aus

- sie besitzen einen breiten cholesterischen Phasenbereich insbesondere bei tiefen Temperaturen und einen hohen Klärpunkt,
- sie besitzen eine hohe UV-Stabilität.

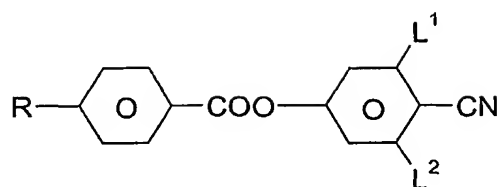
Die Verbindungen der Formeln I, II und III besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formeln I, II und III flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren. Die Verbindungen der Formeln I, II und III sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin mindestens einer der Reste A^1 und A^2 trans-1,4-Cyclohexylen und/oder Z^1 -COO- bedeutet.

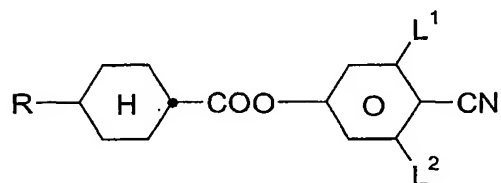
Die Verbindungen der Formel I sind vorzugsweise ausgewählt aus folgenden Formeln



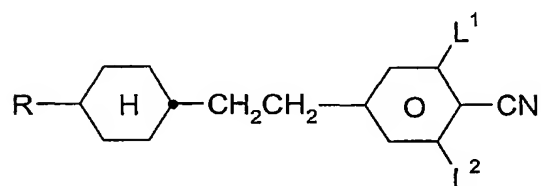
Ia



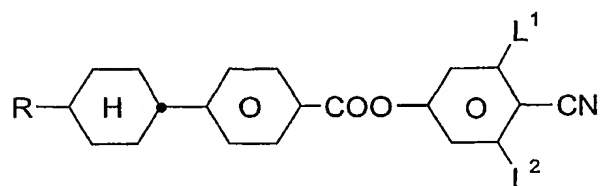
Ib



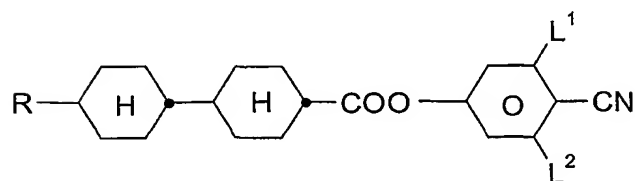
Ic



Id



Ie



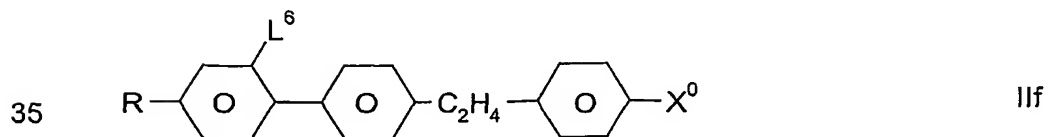
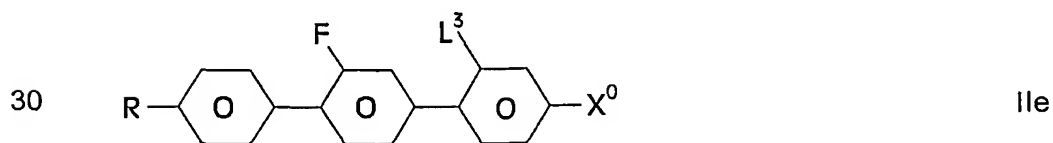
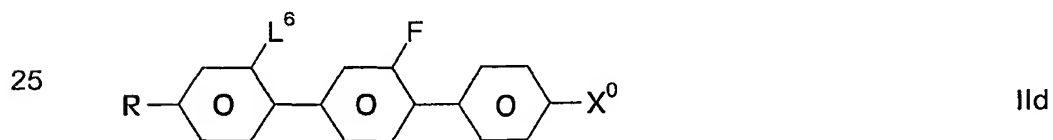
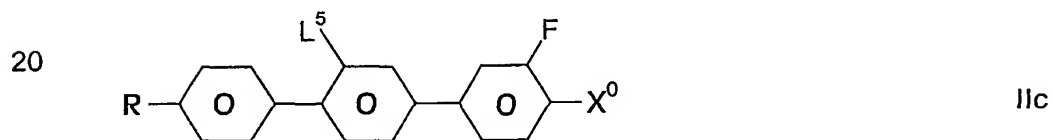
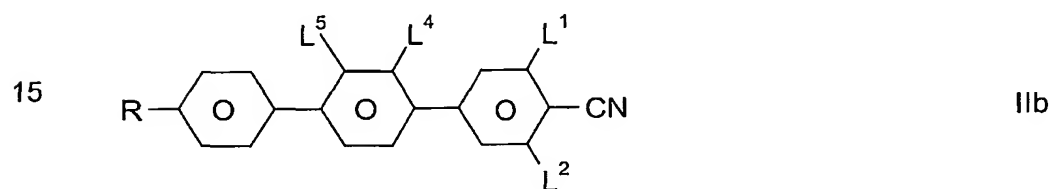
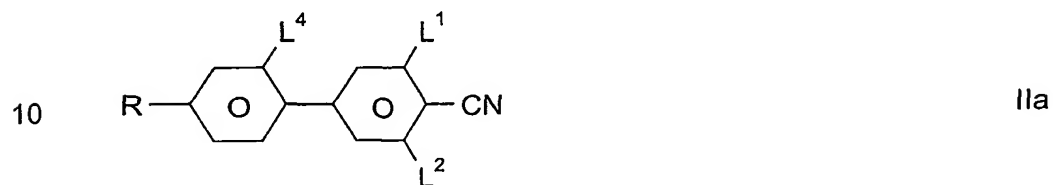
If

worin R eine der in Formel I angegebenen Bedeutungen besitzt und L¹ und L² jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten. R bedeutet in diesen Verbindungen besonders bevorzugt Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen.

Besonders bevorzugt sind Mischungen, die eine oder mehrere Verbindungen der Formeln Ia, Ib oder Ie, enthalten, insbesondere solche, worin L¹ und/oder L² F bedeuten.

Weiterhin bevorzugt sind Mischungen, die eine oder mehrere Verbindungen der Formel If enthalten, worin L^2 H und L^1 H oder F, insbesondere F, bedeutet.

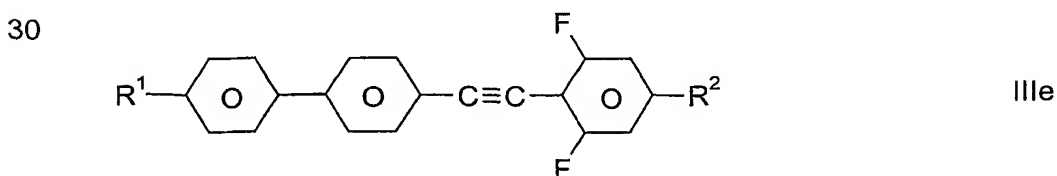
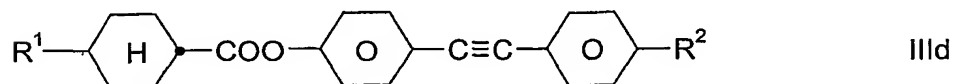
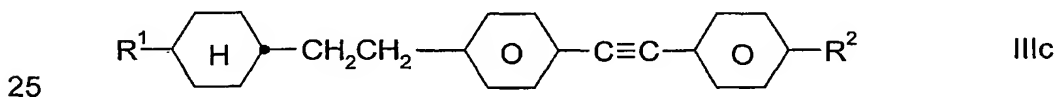
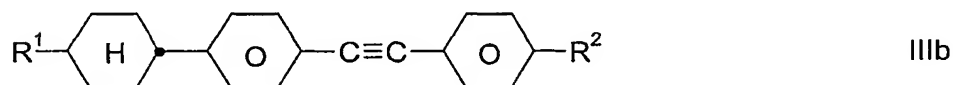
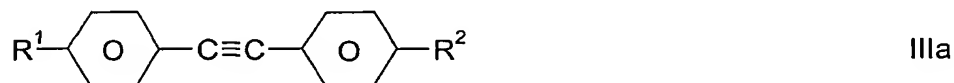
- 5 Die Verbindungen der Formel II sind vorzugsweise ausgewählt aus folgenden Formeln



5 worin R eine der in Formel I angegebenen Bedeutungen besitzt, X^0 F oder Cl bedeutet und L^1 bis L^6 jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten. R bedeutet in diesen Verbindungen besonders bevorzugt Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel IIa und IIb, insbesondere solche, worin L^1 , L^2 und L^4 H bedeuten. Ferner bevorzugt sind Verbindungen der Formel IIc und IId, worin X^0 Cl bedeutet, 10 Verbindungen der Formel IIe und If, worin L^6 F bedeutet, und Verbindungen der Formel IIe und If, worin L^3 bzw. L^6 F und X^0 vorzugsweise F bedeutet.

15 Die Verbindungen der Formel III sind vorzugsweise ausgewählt aus folgenden Formeln

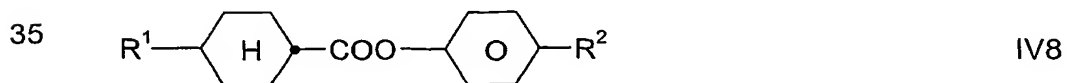
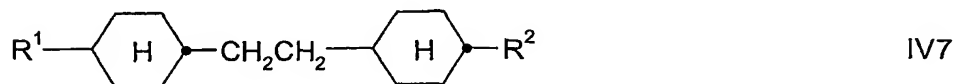
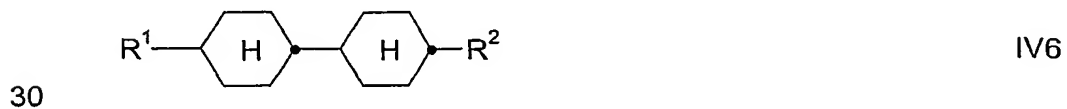
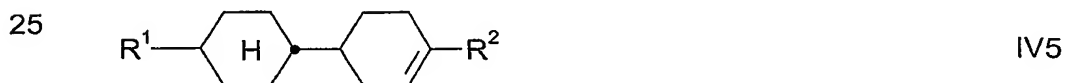
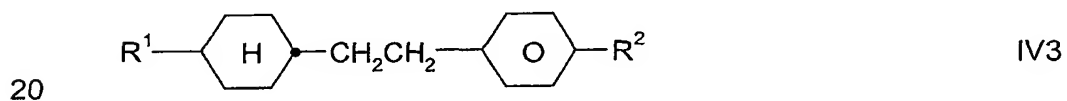
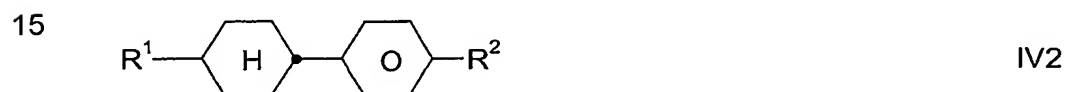


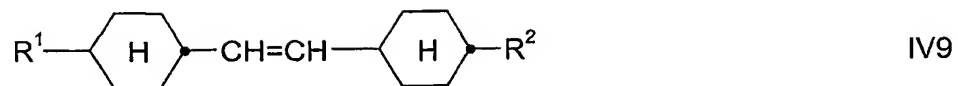
35

worin R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung besitzen. R^1 und R^2 bedeuten in diesen Verbindungen besonders bevorzugt Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen.

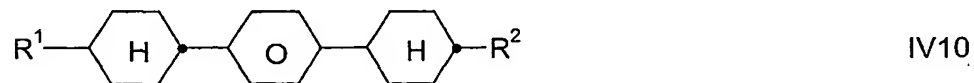
5 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel IIIa, IIIb und IIIc.

Bevorzugte Flüssigkristallmischungen enthalten neben den Verbindungen der Formeln I, II und III vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Zweiringverbindungen der
10 folgenden Formeln

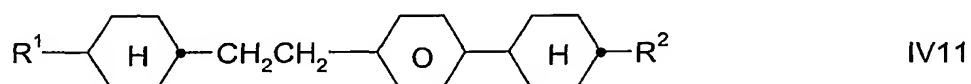




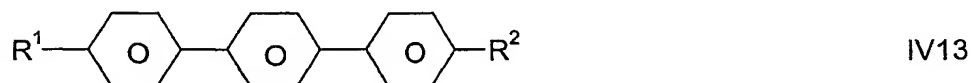
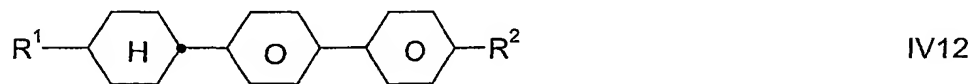
5 und/oder eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Dreiringverbindungen der folgenden Formeln



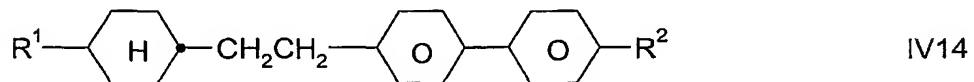
10



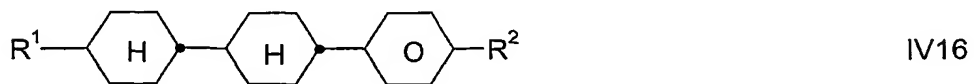
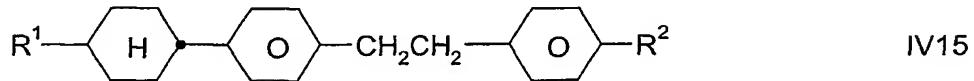
15



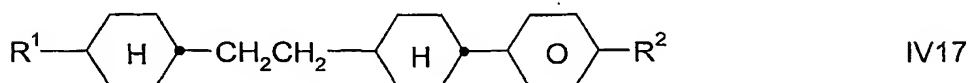
20



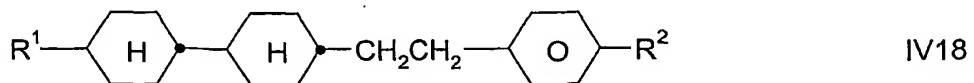
25

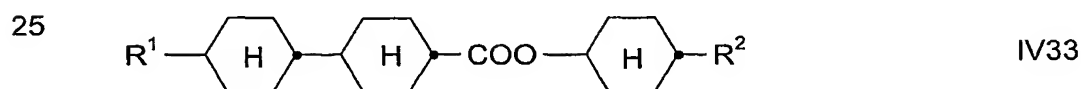
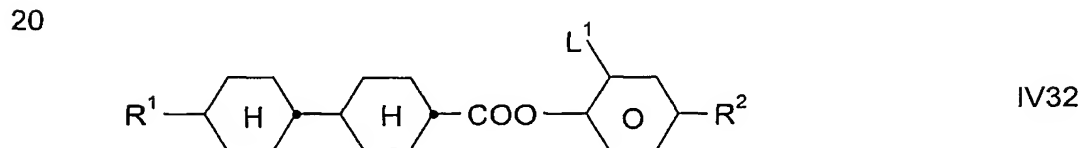
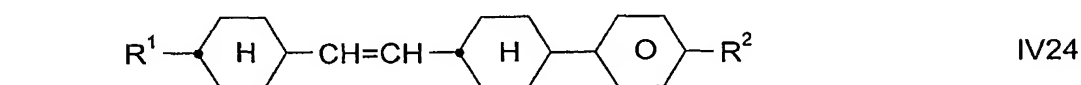
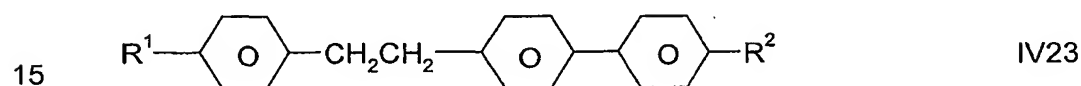
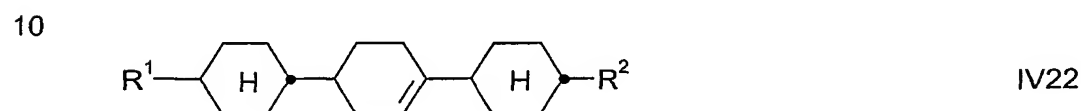
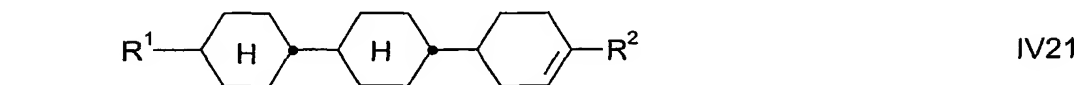
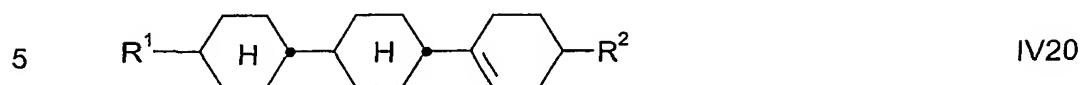
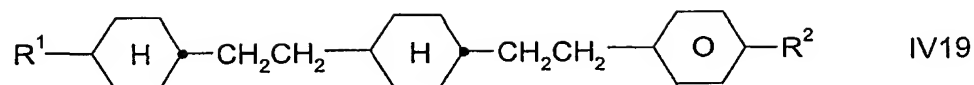


30

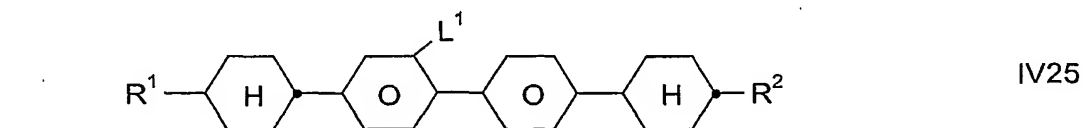


35

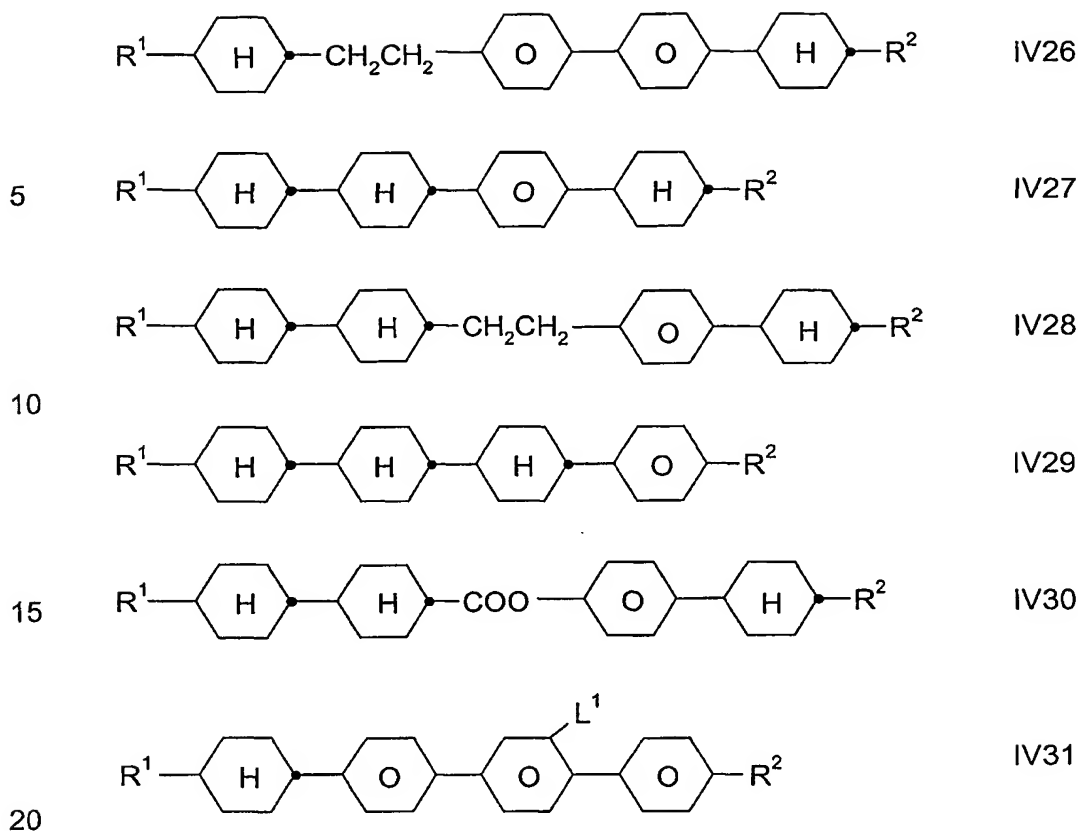




30 und/oder eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Vierringverbindungen der folgenden Formeln



35



25 worin R^1 und R^2 die in Formel II angegebene Bedeutung haben, und vorzugsweise jeweils unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkoxy- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten, wobei auch ein oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-\text{O}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{OCO}-$ oder $-\text{COO}-$ so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, und L^1 H oder F bedeutet.

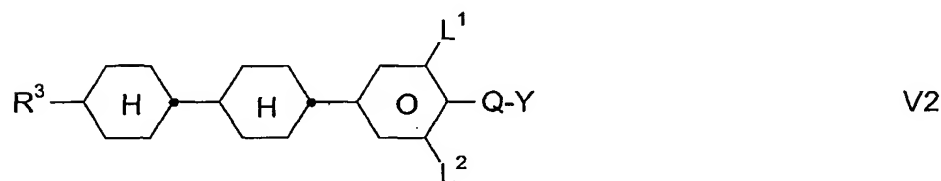
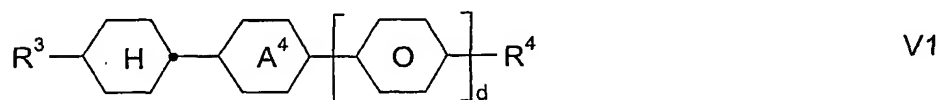
30 Die 1,4-Phenylengruppen in IV10 bis IV19 und IV23 bis IV 32 können jeweils unabhängig voneinander auch durch Fluor ein- oder mehrfach substituiert sein.

35 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formeln IV 25 bis IV 31, worin R^1 Alkyl und R^2 Alkyl oder Alkoxy, insbesondere Alkoxy, jeweils mit 1 bis 7 C-Atomen, bedeutet. Ferner bevorzugt sind Verbindungen der

Formel IV 25 und IV 31, worin L^1 F bedeutet. Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formeln IV25 und IV27.

5 R^1 und R^2 in den Verbindungen der Formeln IV1 bis IV30 bedeuten besonders bevorzugt geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 12 C-Atomen.

Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten neben den Verbindungen der Formeln I, II und III vorzugsweise eine oder mehrere
10 Alkenylverbindungen ausgewählt aus den Formeln V1 und V2



worin

- 25 A^4 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen,
 d 0 oder 1,
 R^3 eine Alkenylgruppe mit 2 bis 7 C-Atomen,
 30 R^4 eine Alkyl-, Alkoxy- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei auch ein oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -CH=CH-, -C≡C-, -CO-, -OCO- oder -COO- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,
 35 Q CF_2 , OCF_2 , CFH , $OCFH$ oder eine Einfachbindung,

Y F oder Cl, und

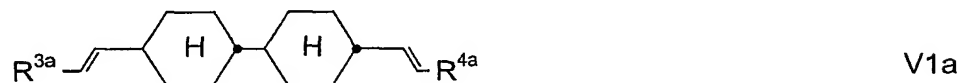
L¹ und L² jeweils unabhängig voneinander H oder F

5

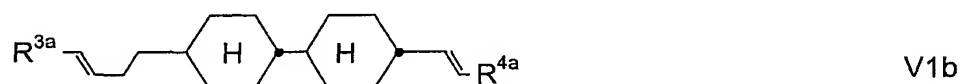
bedeuten.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel V1, worin d 1 bedeutet. Weitere bevorzugte Verbindungen der Formel V1 sind ausgewählt aus den folgenden Formeln

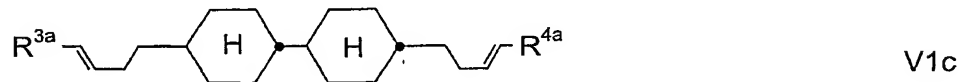
10



15



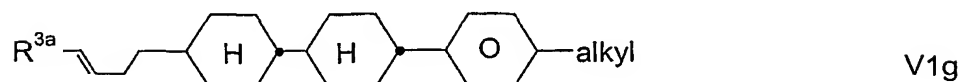
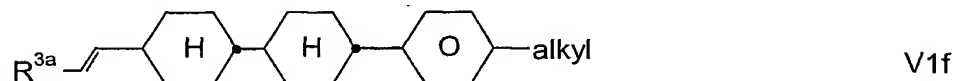
20



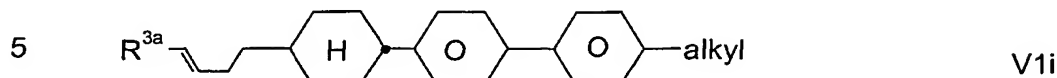
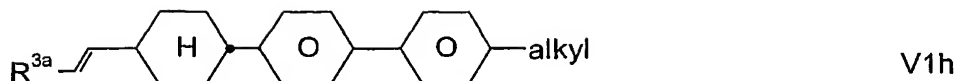
25



30



35



worin R^{3a} und R^{4a} jeweils unabhängig voneinander H, CH_3 , C_2H_5 oder $n-C_3H_7$ und alkyl eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen bedeuten.

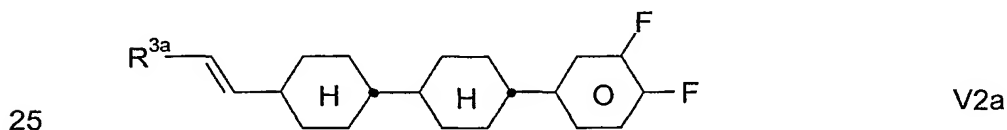
10

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel V1a, insbesondere solche worin R^{3a} und R^{4a} CH_3 bedeuten, Verbindungen der Formel V1e, insbesondere solche, worin R^{3a} H bedeutet, sowie Verbindungen der Formeln V1f, V1g, V1h und V1i, insbesondere solche worin R^{3a} H oder CH_3 bedeutet.

15

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel V2 sind solche, worin L^1 und/oder L^2 F und Q-Y F oder OCF_3 bedeuten. Weitere bevorzugte Verbindungen der Formel V2 sind solche, worin R^3 1E-alkenyl oder 3E-alkenyl mit 2 bis 7, insbesondere 2, 3 oder 4 C-Atomen bedeutet. Weitere bevorzugte Verbindungen der Formel V2 sind solche der Formel V2a

20



worin R^{3a} H, CH_3 , C_2H_5 oder $n-C_3H_7$, insbesondere H oder CH_3 bedeutet.

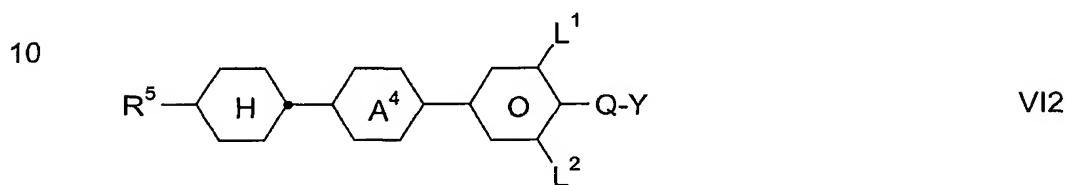
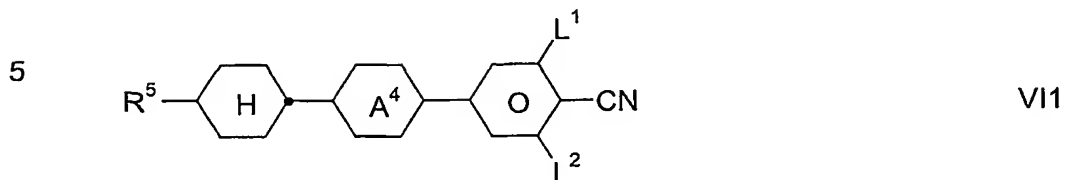
30

Die Verwendung von Verbindungen der Formel V1 und V2 führt in den erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen zu besonders niedrigen Werten der Rotationsviskosität und zu CFK-Anzeigen mit schnellen Schaltzeiten insbesondere bei niedrigen Temperaturen.

35

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen neben den Verbindungen der Formeln I und II

vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen der Formel VI1 und/oder VI2



15 worin

A⁴ 1,4-Phenylen, welches auch in 3- und/oder 5-Position fluoriert sein kann oder trans-1,4-Cyclohexylen,

20 R⁵ eine Alkyl-, Alkoxy- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei auch ein oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -CH=CH-, -C≡C-, -CO-, -OCO- oder -COO- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

25 Q CF₂, OCF₂, CFH, OCFH oder eine Einfachbindung,

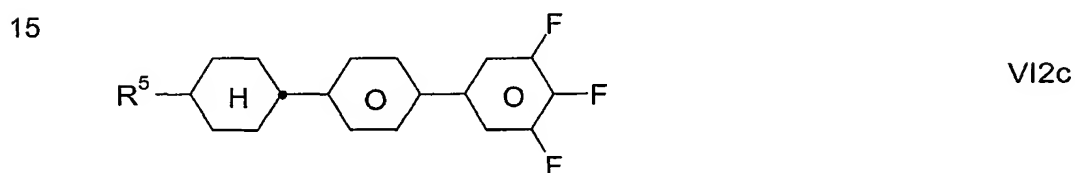
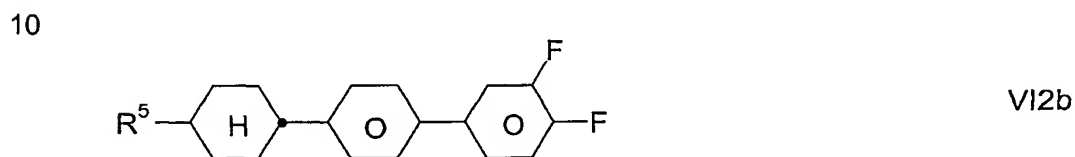
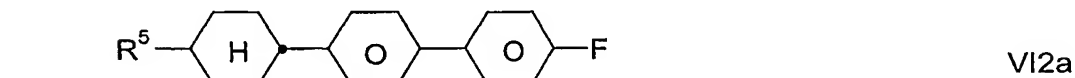
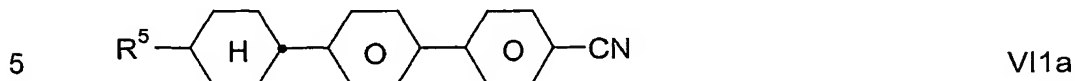
Y F oder Cl, und

30 L¹ und L² jeweils unabhängig voneinander H oder F

bedeuten.

35 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel VI1 und VI2, worin A⁴ 1,4-Phenylen bedeutet.

Weitere bevorzugte Verbindungen der Formel VI1 und VI2 sind ausgewählt aus den folgenden Formeln



20 worin R^5 die oben angegebene Bedeutung hat und vorzugsweise Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen bedeutet.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel VI1a und VI2b.

25 Die Verbindungen der Formel VI1 und VI2 bewirken in den erfindungsgemäßen Medien u.a. eine Erhöhung der Doppelbrechung. Insbesondere die Verbindungen der Formel VI2 erhöhen die Doppelbrechung unter Beibehaltung einer niedrigen Viskosität.

30 Die optisch aktive Komponente enthält einen oder mehrere chirale Dotierstoffe, deren Verdrillungsvermögen und Konzentration so gewählt sind, daß die Helixganghöhe des FK-Mediums kleiner oder gleich $1\ \mu\text{m}$ ist.

35 Die Helixganghöhe des Mediums beträgt vorzugsweise von 130nm bis 1000nm, insbesondere von 200nm bis 750nm, besonders bevorzugt von 300nm bis 450nm.

- 5 Vorzugsweise ist die Helixganghöhe so gewählt, daß das Medium Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich reflektiert. Der Begriff "sichtbarer Wellenlängenbereich" bzw. "sichtbares Spektrum" umfaßt typischerweise den Bereich der Wellenlängen von 400 bis 800 nm. Im Vor- und Nachstehenden soll dieser Begriff jedoch auch den Bereich der Wellenlängen von 200 bis 1200 nm einschließlich des UV- und Infrarot (IR)-Bereichs sowie des fernen UV- und fernen IR-Bereichs umfassen.
- 10 Die Reflektionswellenlänge des erfindungsgemäßen FK-Mediums ist vorzugsweise im Bereich von 200 bis 1500 nm, insbesondere 300 bis 1200 nm, besonders bevorzugt von 350 bis 900 nm, ganz besonders bevorzugt von 400 bis 800 nm. Weiterhin bevorzugt sind FK-Medien mit einer Reflektionswellenlänge von 400 bis 700, insbesondere 400 bis 600 nm.
- 15 Die vor- und nachstehend angegebenen Wellenlängenwerte beziehen sich auf die Halbwertsbreite der Reflektionsbande, falls nicht anders angegeben.
- 20 Das Verhältnis d/p zwischen Schichtdicke der Flüssigkristallzelle d (Abstand der Trägerplatten) in einer erfindungsgemäßen CFK-Anzeige und natürlicher Helixganghöhe p des FK-Mediums ist vorzugsweise größer 1, insbesondere im Bereich von 2 bis 20, besonders bevorzugt von 3 bis 15, ganz besonders bevorzugt von 4 bis 10.
- 25 Der Anteil der optisch aktiven Komponente im erfindungsgemäßen FK-Medium beträgt vorzugsweise $\leq 20\%$, insbesondere $\leq 10\%$, besonders bevorzugt von 0.01 bis 7 %, ganz besonders bevorzugt von 0.1 bis 5 %. Die optisch aktive Komponente enthält vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere
- 30 1, 2, 3 oder 4 chirale Verbindungen.
- 35 Die chiralen Dotierstoffe sollten vorzugsweise ein hohes Verdrillungsvermögen ("helical twisting power", HTP) mit geringer Temperaturabhängigkeit aufweisen. Ferner sollten sie eine gute Löslichkeit in der nematischen Komponente besitzen und die flüssigkristallinen Eigenschaften des FK-Mediums nicht oder nur in geringem Maße

beeinträchtigen. Sie können gleichen oder entgegengesetzten Drehsinn und gleiche oder entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit der Verdrillung aufweisen.

- 5 Besonders bevorzugt sind Dotierstoffe mit einer HTP von $20 \mu\text{m}^{-1}$ oder mehr, insbesondere von $40 \mu\text{m}^{-1}$ oder mehr, besonders bevorzugt von $70 \mu\text{m}^{-1}$ oder mehr.

- 10 Für die optisch aktive Komponente stehen dem Fachmann eine Vielzahl zum Teil kommerziell erhältlicher chiraler Dotierstoffe zur Verfügung, wie z.B. Cholesterylnonanoat, R/S-811, R/S-1011, R/S-2011 oder CB15 (Merck KGaA, Darmstadt).

- 15 Besonders geeignete Dotierstoffe sind Verbindungen, die einen oder mehrere chirale Reste und eine oder mehrere mesogene Gruppen, oder eine oder mehrere aromatische oder alicyclische Gruppen, die mit dem chiralen Rest eine mesogene Gruppe bilden, aufweisen.

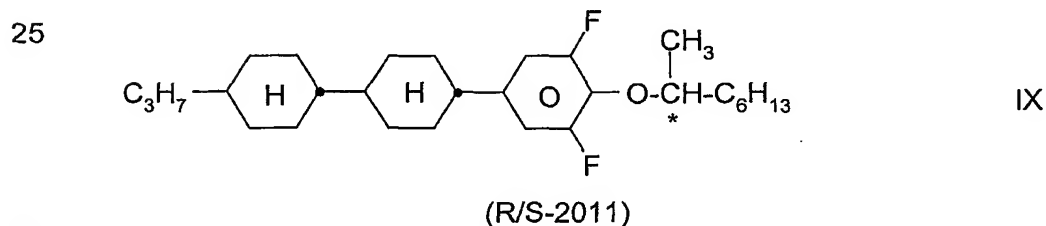
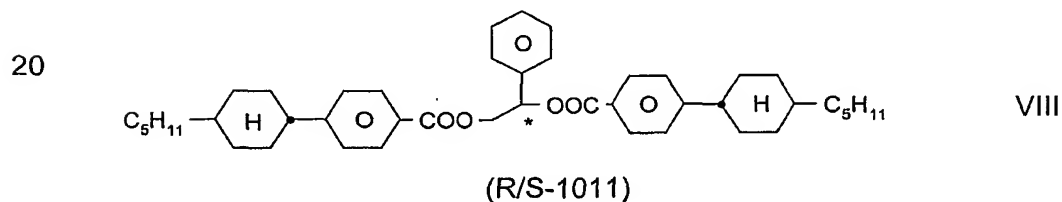
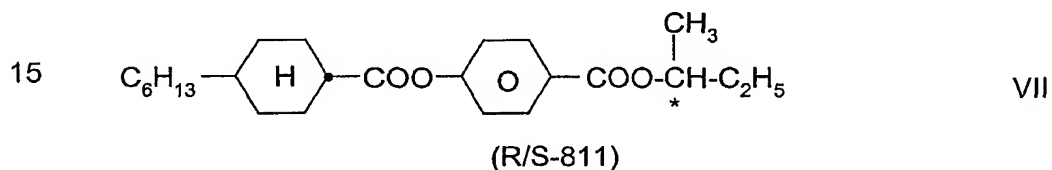
- 20 Geeignete chirale Reste sind beispielsweise chirale verzweigte Kohlenwasserstoffreste, chirale Ethandiole, Binaphthole oder Dioxolane, ferner ein- oder mehrbindige chirale Reste ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Zuckerderivate, Zuckeralkohole, Zuckersäuren, Milchsäuren, chirale substituierte Glykole, Steroidderivate, Terpendervative, Aminosäuren oder Sequenzen von wenigen, vorzugsweise 1-5,
25 Aminosäuren.

- Bevorzugte chirale Reste sind Zuckerderivate wie Glucose, Mannose, Galactose, Fructose, Arabinose, Dextrose; Zuckeralkohole wie beispielsweise Sorbitol, Mannitol, Iditol, Galactitol oder deren
30 Anhydroderivate, insbesondere Dianhydrohexite wie Dianhydrosorbit (1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbit, Isosorbit), Dianhydromannit (Isosorbit) oder Dianhydroidit (Isoidit); Zuckersäuren wie beispielsweise Gluconsäure, Gulonsäure, Ketogulonsäure; chirale substituierte Glykolreste wie beispielsweise Mono- oder Oligoethylen- oder propylenglykole, worin eine
35 oder mehrere CH_2 -Gruppen durch Alkyl oder Alkoxy substituiert sind; Aminosäuren wie beispielsweise Alanin, Valin, Phenylglycin oder

Phenylalanin, oder Sequenzen von 1 bis 5 dieser Aminosäuren;
 Steroidderivate wie beispielsweise Cholesteryl- oder Cholsäurereste;
 Terpenderivate wie beispielsweise Menthyl, Neomenthyl, Campheyl,
 Pineyl, Terpineyl, Isolongifolyl, Fenchyl, Carreyl, Myrthenyl, Nopyl,
 5 Geraniyl, Linaloyl, Neryl, Citronellyl oder Dihydrocitronellyl.

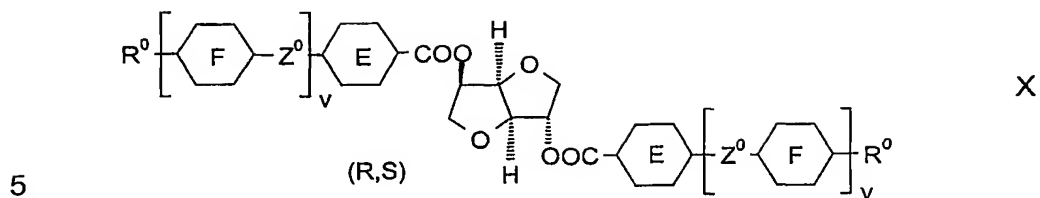
Geeignete chirale Reste und mesogene chirale Verbindungen sind
 beispielsweise in DE 34 25 503, DE 35 34 777, DE 35 34 778, DE 35 34
 779 und DE 35 34 780, DE-A-43 42 280, EP-A-1 038 941 und DE-A-195
 10 41 820 beschrieben.

Bevorzugte Dotierstoffe sind ausgewählt aus Formel VII bis IX,

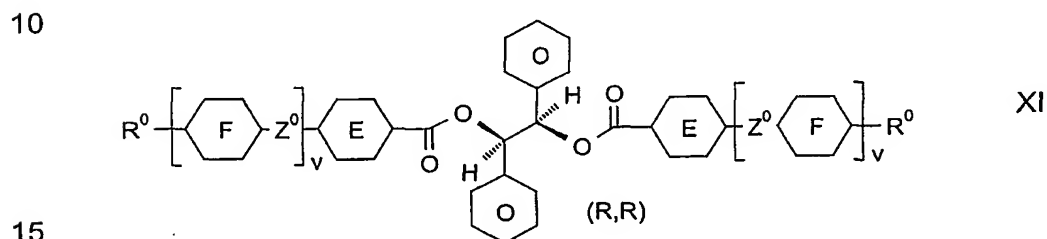


Derivate des Isosorbid, Isomannit oder Isoidit, insbesondere
 Dianhydrosorbidderivate der Formel X,

35



sowie chirale Ethandiole wie z.B. Diphenylethandiol (Hydrobenzoin), insbesondere mesogene Hydrobenzoinderivate der Formel XI



einschließlich der jeweils nicht gezeigten (R,S), (S,R), (R,R) und (S,S) Enantiomere,

20 worin

E und F jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, welches auch durch L mono-, di- oder trisubstituiert sein kann, oder 1,4-Cyclohexylen,

25

L H, F, Cl, CN oder optional halogeniertes Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder Alkoxycarbonyloxy mit 1-7 C-Atomen,

30

v 0 oder 1,

Z⁰ -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂- oder eine Einfachbindung, und

35

R Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder Alkylcarbonyloxy mit 1-12 C-Atomen

bedeuten.

Die Verbindungen der Formel X sind in WO 98/00428 beschrieben. Die Verbindungen der Formel XI sind in GB-A-2 328 207 beschrieben.

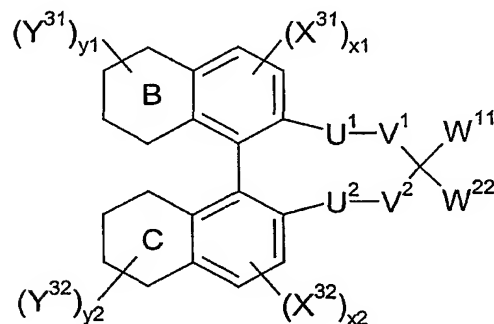
5

Besonders bevorzugte Dotierstoffe sind chirale Binaphthyl-derivate wie in EP 01111954.2 beschrieben, chirale Binaphthol-Acetalderivate wie in EP 00122844.4, EP 00123385.7 und EP 01104842.8 beschrieben, chirale TADDOL-Derivate wie in WO 02/06265, sowie chirale Dotierstoffe mit mindestens einer fluorierten Brückengruppe und einer endständigen oder zentralen chiralen Gruppe wie in WO 02/06196 und WO 02/06195 beschrieben.

10

Die chiralen Binaphthyl-derivate der EP01111954.2 entsprechen Formel XII

15



XII

20

25 worin die einzelnen Reste unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben

X^{31} , X^{32} , Y^{31} und Y^{32} jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl, Br, I, CN, SCN, SF_5 , geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit bis zu 25 C-Atomen, welches unsubstituiert oder mit F, Cl, Br, I oder CN mono- oder polysubstituiert sein kann, und worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -NH-, $-NR^{00}$ -, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- oder -C≡C- so ersetzt sein können, daß O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, eine polymerisierbare Gruppe, oder Cycloalkyl

30

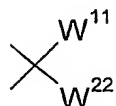
35

oder Aryl mit bis zu 20 C-Atomen welche auch mit L oder einer polymerisierbaren Gruppe mono- oder polysubstituiert sein können,

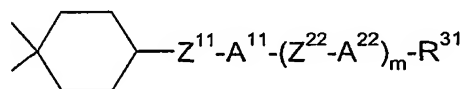
- 5 R^{00} H oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen,
- x^1 und x^2 jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,
- 10 y^1 und y^2 jeweils unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4,
- B und C jeweils unabhängig voneinander einen aromatischen oder teilweise oder vollständig gesättigten aliphatischen sechsgliedrigen Ring, worin eine oder mehrere CH-Gruppen durch N und eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können,
- 15

einer der Reste W^{11} und W^{22} ist $-Z^{11}-A^{11}-(Z^{22}-A^{22})_m-R^{31}$ und der andere R^{32} oder A^{33} , oder beide Reste W^{11} und W^{22} sind $-Z^{11}-A^{11}-(Z^{22}-A^{22})_m-R^{31}$, wobei W^1 und W^2 nicht gleichzeitig H sind, oder

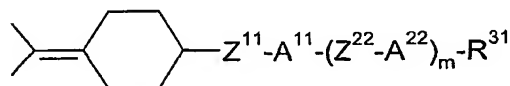
20



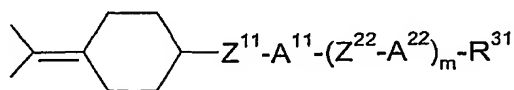
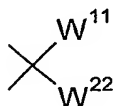
ist



oder



- 25
- U^1 und U^2 jeweils unabhängig voneinander CH_2 , O, S, CO oder CS,
- 30 V^1 und V^2 jeweils unabhängig voneinander $(CH_2)_n$, worin bis zu vier nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können, und einer der Reste V^1 und V^2 oder, falls



35

bedeutet, einer oder beide Reste V^1 und V^2 auch eine Einfachbindung,

- 5 n eine ganze Zahl von 1 bis 7,
- Z^{11} und Z^{22} jeweils unabhängig voneinander -O-, -S-, -CO-,
 -COO-, -OCO-, -O-COO-, -CO-NR⁰⁰-, -NR⁰⁰-CO-,
 -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CF₂O-, -OCF₂-,
 -CF₂S-, -SCF₂-, -CH₂CH₂-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-,
 10 -CF₂CF₂-, -CH=CH-, -CH=N-, -N=CH-, -N=N-, -CF=CH-, -
 CH=CF-, -CF=CF-, -C≡C-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH-
 oder eine Einfachbindung,
- A^{11} , A^{22} und A^{33} jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, worin auch
 15 eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,
 1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder mehrere nicht
 benachbarte CH₂-Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein
 können, 1,3-Dioxolan-4,5-diyl, 1,4-Cyclohexenylen, 1,4-
 Bicyclo-(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl,
 20 Decahydronaphthalin-2,6-diyl, oder 1,2,3,4-
 Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl, wobei alle diese Gruppen
 unsubstituiert oder mit L mono- oder polysubstituiert sein
 können, A^{11} auch eine Einfachbindung,
- 25 L Halogen, CN, NO₂ oder eine Alkyl-, Alkoxy-, Alkylcarbonyl-
 oder Alkoxy-carbonylgruppe mit 1 bis 7 C-Atomen, worin ein
 oder mehrere H-Atome durch F oder Cl ersetzt sein können,
- m jeweils unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3, und
- 30 R^{31} und R^{32} jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl, Br, I, CN, SCN,
 OH, SF₅, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit bis zu 25
 C-Atomen, welches unsubstituiert oder mit F, Cl, Br, I oder
 CN mono- oder polysubstituiert sein kann, und worin auch
 35 eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils
 unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -NH-, -NR⁰⁰-, -CO-, -

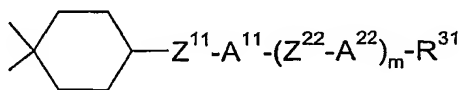
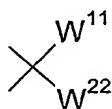
COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- oder -C≡C- so ersetzt sein können, daß O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder eine polymerisierbare Gruppe.

5

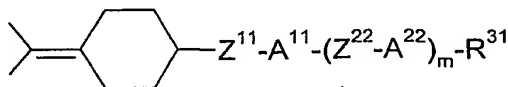
Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel XII worin

- mindestens einer, vorzugsweise beide Reste B und C einen aromatischen Ring bedeuten,
- 10 - mindestens einer, vorzugsweise beide Reste B und C zwei gesättigte C-Atome enthalten,
- mindestens einer, vorzugsweise beide Reste B und C vier gesättigte C-Atome enthalten,
- 15 - mindestens einer, vorzugsweise beide Reste U¹ und U² O bedeuten,
- V¹ und V² (CH₂)_n, worin n 1, 2, 3 oder 4 ist, bedeuten, und vorzugsweise einer der Reste V¹ und V² CH₂ und der andere CH₂ oder (CH₂)₂ bedeuten,
- einer der Reste V¹ und V² CH₂ und der andere eine Einfachbindung bedeuten,
- 20 - mindestens einer der Reste Z¹¹ und Z²² -CF₂O-, -OCF₂- oder -CF₂CF₂- bedeuten,
- Z¹¹ eine Einfachbindung bedeutet,
- 25 - mindestens einer der Reste Z¹¹ und Z²² -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂CF₂- oder -CF=CF- und die anderen -COO-, -OCO-, -CH₂-CH₂- oder eine Einfachbindung bedeuten,
- mindestens einer der Reste Z¹¹ und Z²² -C≡C- bedeutet,

30



oder



35

und m 0 oder 1, insbesondere 0 bedeuten, vorzugsweise ist m 0 und A¹ eine Einfachbindung,

- W¹¹ R³² oder A³³, insbesondere H oder F, und W²² Z¹¹-A¹¹-(Z²²-A²²)_m-R³¹ bedeuten, worin m 1 oder 2 ist,
- x¹ und x² 1 bedeuten,
- y¹ und y² 1 bedeuten,
- x¹, x², y¹ und y² 0 bedeuten,
- mindestens einer, vorzugsweise einer oder zwei der Reste X³¹, X³², Y³¹ und Y³² eine polymerisierbare Gruppe bedeuten oder enthalten,
- R³¹ eine polymerisierbare Gruppe bedeutet,
- R³¹ geradkettiges Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F oder CN ersetzt sein können, und worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- oder -C≡C- so ersetzt sein können, daß O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, besonderes bevorzugt Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 12 C-Atomen bedeutet,
- X³¹, X³², Y³¹, Y³² und R³² ausgewählt sind aus H, F und geradkettigem Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F oder CN ersetzt sein können, und worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- oder -C≡C- so ersetzt sein können, daß O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, und besonders bevorzugt H, F oder Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten,
- X³¹, X³², Y³¹ und Y³² ausgewählt sind aus Aryl, vorzugsweise Phenyl, welches unsubstituiert oder mit L mono- oder polysubstituiert, vorzugsweise in 4-Position monosubstituiert ist, bedeutet,
- L F, Cl, CN oder optional fluoriertes Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl mit 1 bis 7 C-Atomen bedeutet,

- L F, Cl, CN, NO₂, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, COCH₃, COC₂H₅, CF₃, CHF₂, CH₂F, OCF₃, OCHF₂, OCH₂F oder OC₂F₅ bedeutet,
 - A³³ 1,4-Phenylen oder 1,4-Cyclohexylen bedeutet, welches auch mit bis zu 5, vorzugsweise mit 1, 2 oder 3 F- oder Cl-Atomen, CN- oder, NO₂-Gruppen oder Alkyl-, Alkoxy-, Alkylcarbonyl- oder Alkoxy-carbonylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F oder Cl ersetzt sein können, substituiert sein kann,
 - A¹¹ und A²² ausgewählt sind aus 1,4-Phenylen und trans-1,4-Cyclohexylen, welche unsubstituiert oder mit bis zu 4 Resten L substituiert sein können,
 - die mesogene Gruppe Z¹¹-A¹¹-(Z²²-A²²)_m einen, zwei oder drei fünf- oder sechsgliedrige Ringe beinhaltet,
 - die mesogene Gruppe Z¹¹-A¹¹-(Z²²-A²²)_m Bicyclohexyl, Biphenyl, Phenylcyclohexyl, Cyclohexylphenyl oder Biphenylcyclohexyl bedeutet, worin die Phenylringe auch mit ein oder zwei F-Atomen substituiert sein können,
- Die mesogene Gruppe -Z¹¹-A¹¹-(Z²²-A²²)_m in Formel XII ist vorzugsweise ausgewählt aus den folgenden Teilformeln oder deren Spiegelbildern. Darin bedeuten Phe 1,4-Phenylen, welches gegebenenfalls durch eine oder mehrere Gruppen L substituiert ist, und Cyc 1,4-Cyclohexylen. Z hat jeweils unabhängig eine der oben für Z¹¹ angegebenen Bedeutungen.
- Phe-
 - Cyc-
 - Phe-Z-Phe-
 - Phe-Z-Cyc-
 - Cyc-Z-Cyc-
 - Phe-Z-Phe-Z-Phe-
 - Phe-Z-Phe-Z-Cyc-
 - Phe-Z-Cyc-Z-Phe-
 - Cyc-Z-Phe-Z-Cyc-
 - Cyc-Z-Cyc-Z-Phe-
 - Cyc-Z-Cyc-Z-Cyc-

L ist vorzugsweise F, Cl, CN, NO₂, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, COCH₃,
COC₂H₅, CF₃, CHF₂, CH₂F, OCF₃, OCHF₂, OCH₂F, OC₂F₅, insbesondere
F, Cl, CN, CH₃, CHF₂, C₂H₅, OCH₃, OCHF₂, CF₃ oder OCF₃, ganz
5 besonderes bevorzugt F, CH₃, CF₃, OCH₃, OCHF₂ oder OCF₃.

Die polymerisierbare Gruppe ist vorzugsweise ausgewählt aus der Formel P-
Sp-X, worin

10 P $\text{CH}_2=\text{CW}^1\text{-COO-}$, $\text{W}^2\text{HC} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{CH-}$, $\text{W}^2 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{array} (\text{CH}_2)_{k1}\text{-O-}$,
 $\text{CH}_2=\text{CW}^2\text{-(O)}_{k1}\text{-}$, $\text{CH}_3\text{-CH=CH-O-}$, $\text{HO-CW}^2\text{W}^3\text{-}$, $\text{HS-CW}^2\text{W}^3\text{-}$, $\text{HW}^2\text{N-}$,
 $\text{HO-CW}^2\text{W}^3\text{-NH-}$, $\text{CH}_2=\text{CW}^1\text{-CO-NH-}$, $\text{CH}_2=\text{CH-(COO)}_{k1}\text{-Phe-(O)}_{k2}\text{-}$,
 Phe-CH=CH- , HOOC- , OCN- oder $\text{W}^4\text{W}^5\text{W}^6\text{Si}$,

15 Sp eine Spacergruppe mit 1 bis 25 C-Atomen oder eine Einfachbindung,

X -O-, -S-, -OCH₂-, -CH₂O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-,
-CO-N(R⁰⁰)-, -N(R⁰⁰)-CO-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-,
20 -CH=CH-COO-, -OOC-CH=CH- oder eine Einfachbindung, und

W¹ H, Cl, CN, Phenyl oder Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, insbesondere H,
Cl oder CH₃,

25 W² und W³ unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen,
insbesondere Methyl, Ethyl oder n-Propyl,

W⁴, W⁵ und W⁶ unabhängig voneinander Cl, Oxaalkyl oder
Oxacarbonylalkyl mit 1 bis 5 C-Atomen,

30 Phe 1,4-Phenylen,

k1 und k2 unabhängig voneinander 0 oder 1, und

35 R⁰⁰ H oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten.

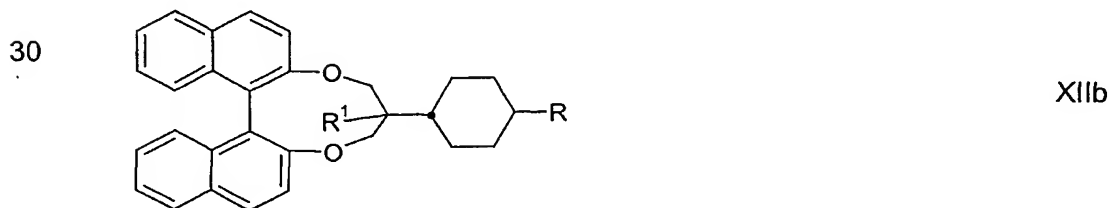
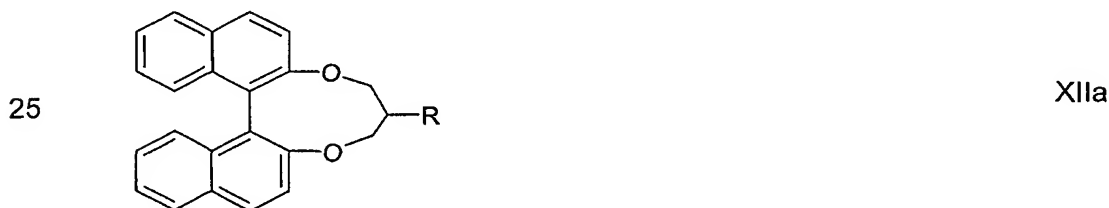
P ist vorzugsweise eine Vinyl-, Acrylat-, Methacrylat-, Propenylether- oder Epoxygruppe, insbesondere eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe.

5 Sp ist vorzugsweise chirales oder achirales, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -CO-, -O-CO-, -S-CO-, -O-COO-, -CO-S-, -CO-O-, -CH(halogen)-, -CH(CN)-, -CH=CH- oder -C≡C- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind.

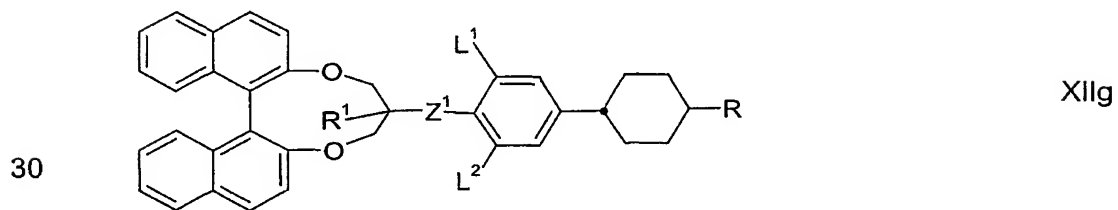
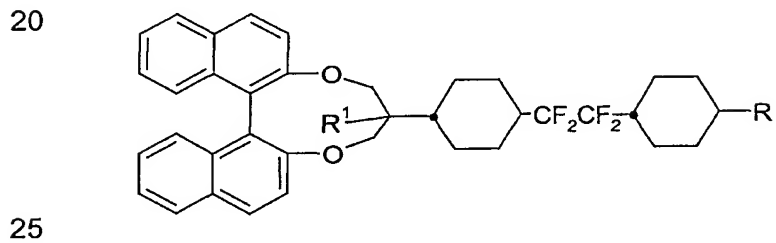
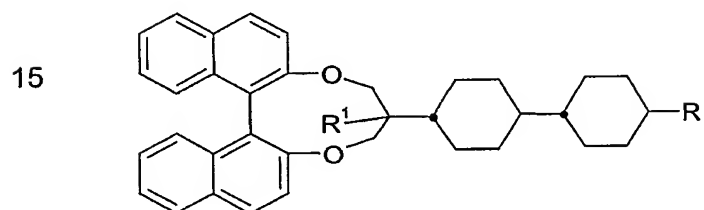
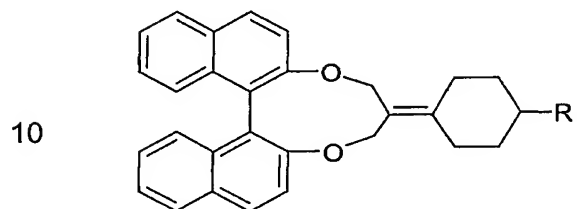
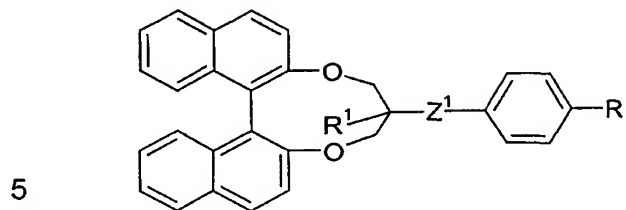
10 Typische Spacergruppen sind beispielsweise -(CH₂)_p-, -(CH₂CH₂O)_r-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂- oder -CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-, worin p eine ganze Zahl von 2 bis 12 und r eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten.

15 Bevorzugte Spacergruppen sind beispielsweise Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Undecylen, Dodecylen, Octadecylen, Ethylenoxyethylen, Methylenoxybutylen, Ethylenthioethylen, Ethylen-N-methyl-iminoethylen, 1-Methylalkylen, Ethenylen, Propenylen und Butenylen.

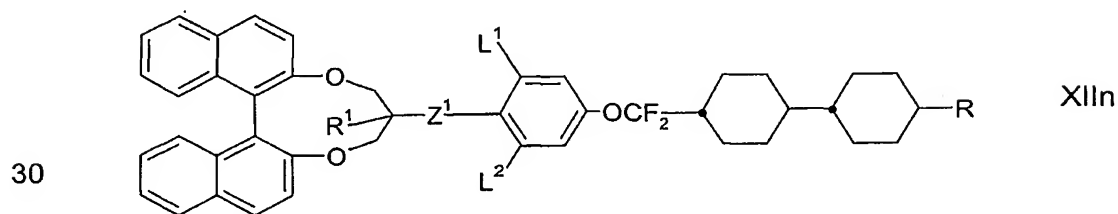
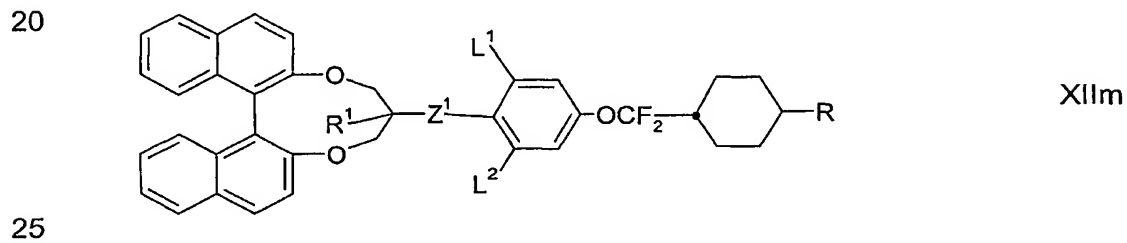
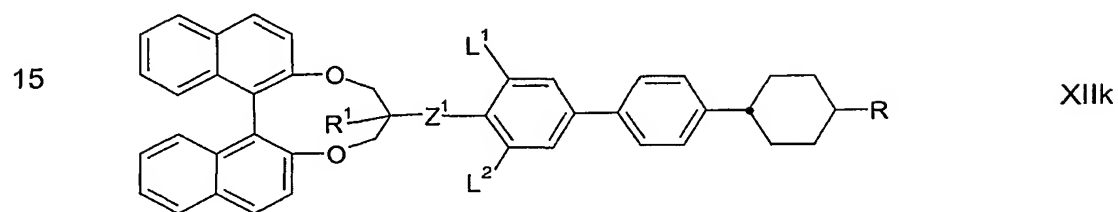
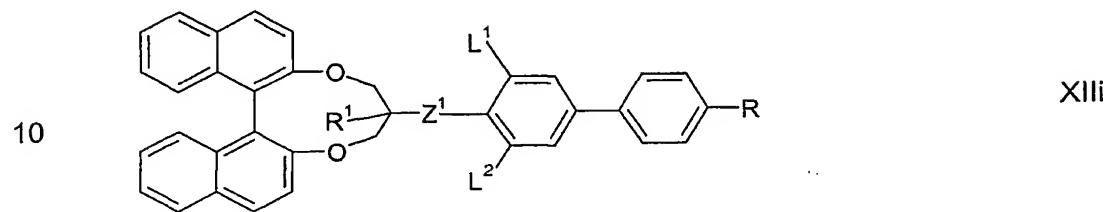
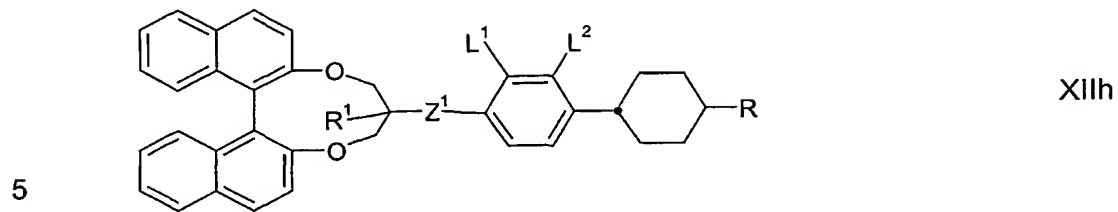
20 Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel XII sind folgende



35

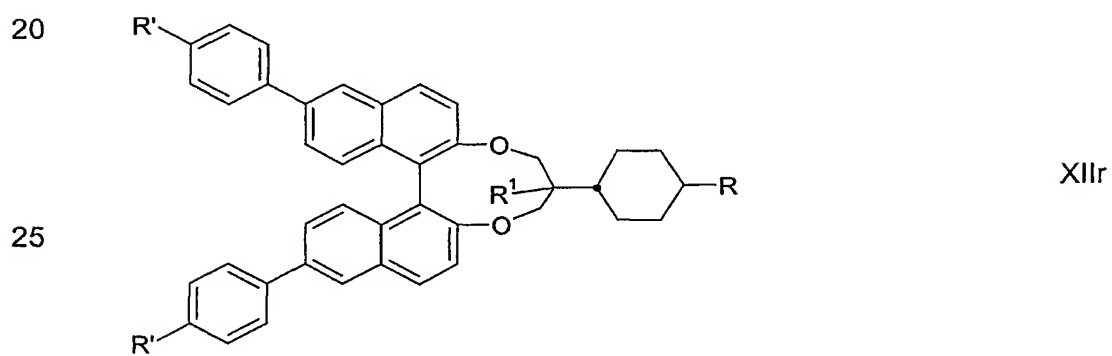
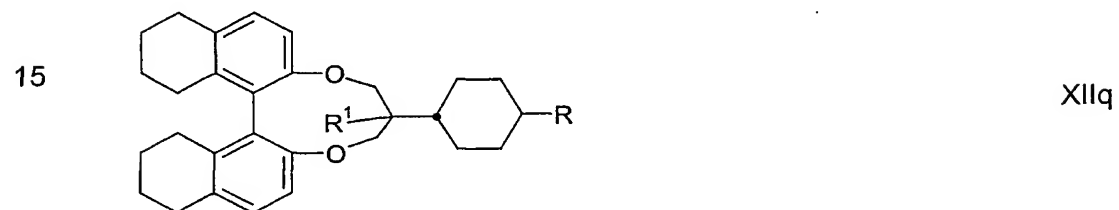
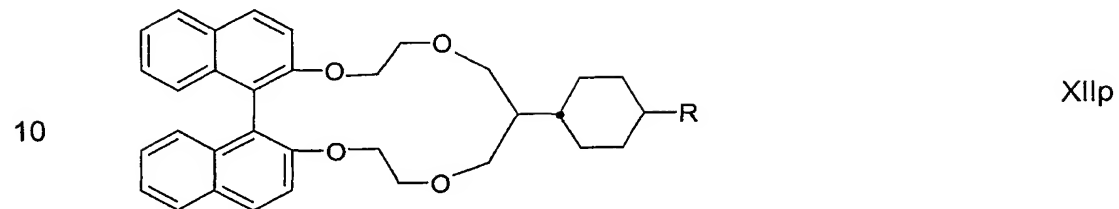


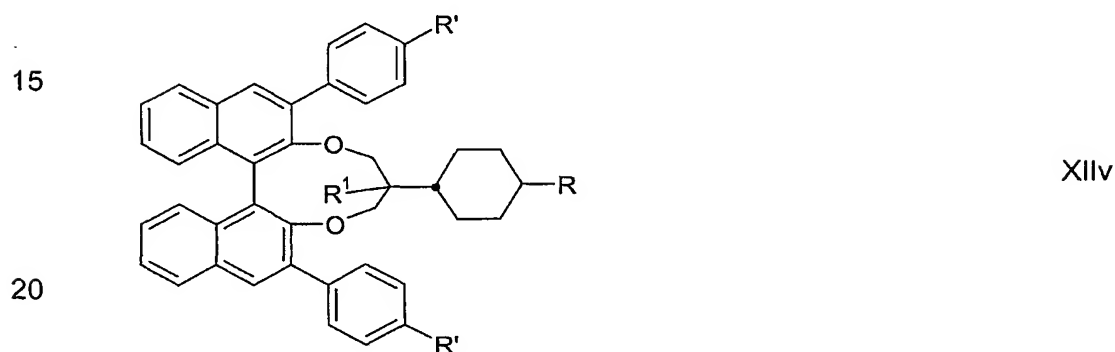
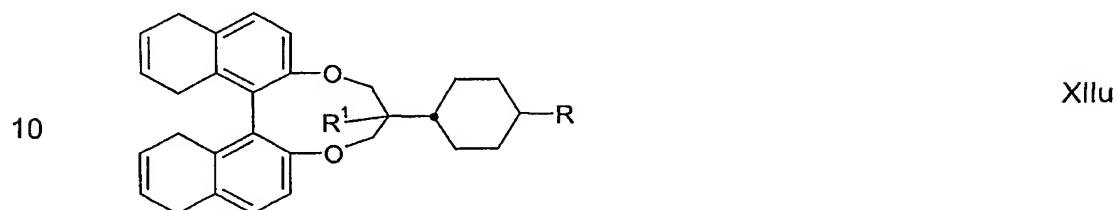
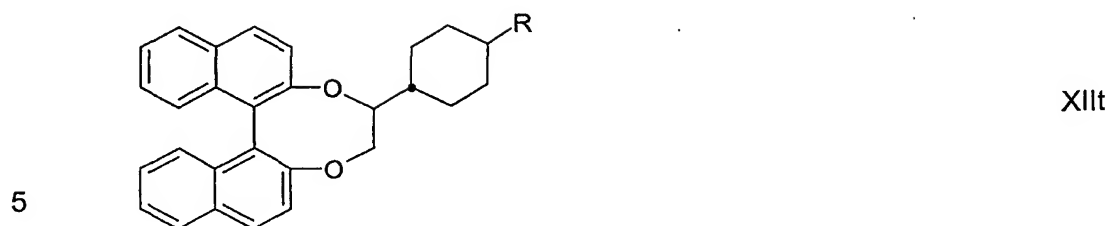
35



30

35





25

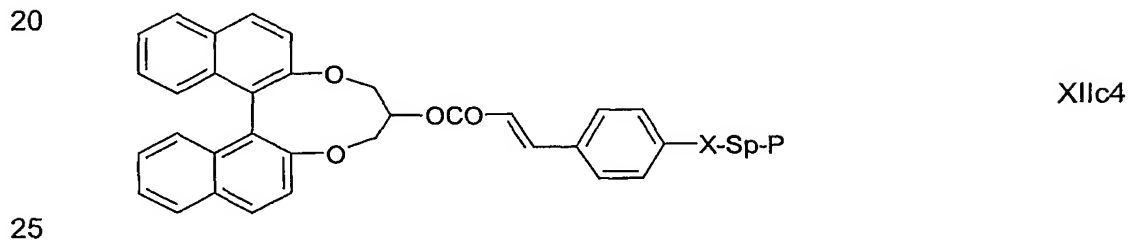
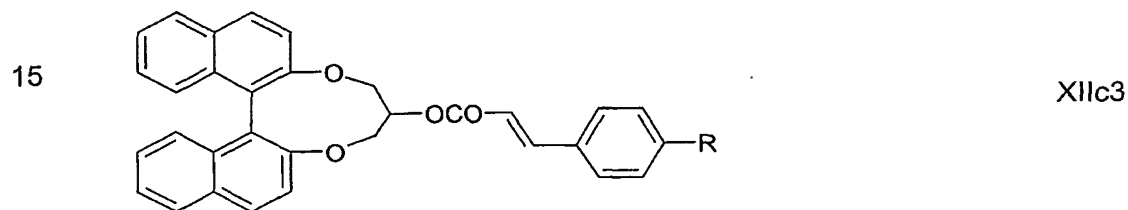
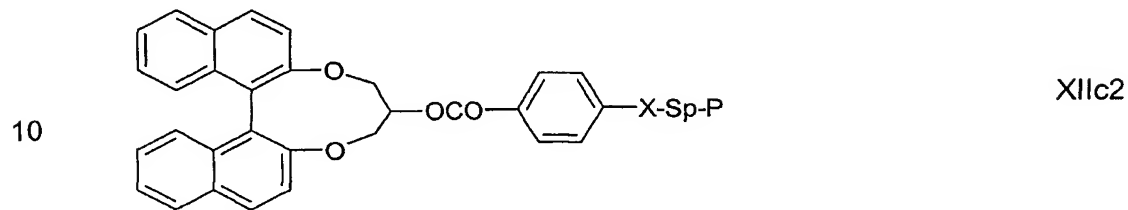
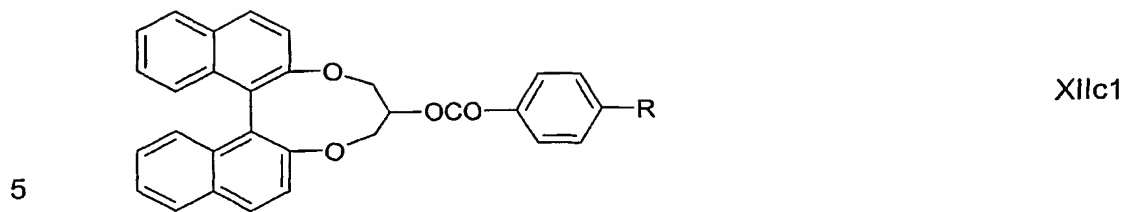
worin Z^1 eine der Bedeutungen von Z^{11} in Formel XII besitzt, R, R', R'' und R^1 eine der Bedeutungen von R^{31} in Formel XII besitzen, und L^1 und L^2 H bedeuten oder eine der für L in Formel XII angegebenen Bedeutungen besitzen.

30

In diesen bevorzugten Formeln bedeuten vorzugsweise L^1 und L^2 H oder F, R^1 H oder F, R' und R'' H, F, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 12 C-Atomen oder P-Sp-X-, R'' ist besonders bevorzugt CH_3 .

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der folgenden Formeln

35

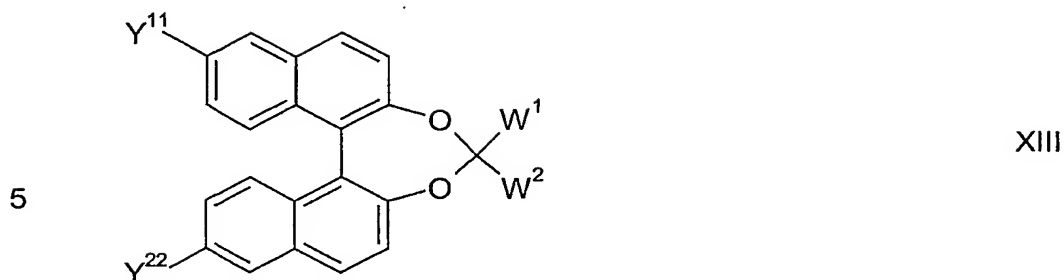


worin R, X, Sp und P die oben angegebene Bedeutung besitzen.

Die chiralen Binaphthol-Acetalderivate der EP 00122844.4, EP
00123385.7 und EP 01104842.8 entsprechen Formel XIII

30

35



worin die einzelnen Reste folgende Bedeutung haben

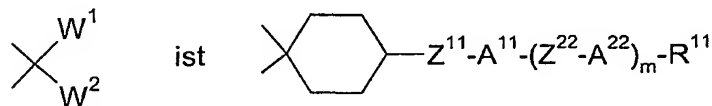
10

Y^{11} und Y^{22} bedeuten jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl, Br, I, CN, SCN, SF_5 , oder chirales oder achirales Alkyl mit bis zu 30 C-Atomen, welches unsubstituiert, oder mit F, Cl, Br, I oder CN mono- oder polysubstituiert sein kann, und worin eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- oder -C≡C- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder eine polymerisierbare Gruppe,

20

einer der Reste W^1 und W^2 ist $-Z^{11}-A^{11}-(Z^{22}-A^{22})_m-R^{11}$ und der andere ist H, R^{22} oder A^{33} , oder beide Reste W^1 und W^2 sind $-Z^1-A^1-(Z^2-A^2)_m-R$, wobei W^1 und W^2 nicht gleichzeitig H bedeuten, oder

25



30

Z^{11} und Z^{22} bedeuten jeweils unabhängig voneinander -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-COO-, -CO-N(R⁰⁰)-, -N(R⁰⁰)-CO-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂S-, -SCF₂-, -CH₂CH₂-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-, -CF₂CF₂-, -CH=CH-, -CH=N-, -N=CH-, -N=N-, -CF=CH-, -CH=CF-, -CF=CF-, -C≡C-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH- oder eine Einfachbindung,

35

R^{00} ist H oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen,

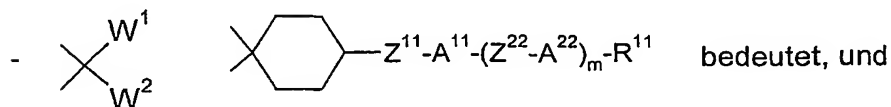
A^{11} , A^{22} und A^{33} bedeuten jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, worin auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können, 1,3-Dioxolan-4,5-diyl, 1,4-Cyclohexenylen, 1,4-Bicyclo-(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl, oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl, wobei alle diese Gruppen unsubstituiert oder durch Halogen, CN oder NO_2 oder Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl mit 1 bis 7 C-Atomen, worin ein oder mehrere H-Atome durch F oder Cl ersetzt sein können, mono- oder polysubstituiert sind, A^{11} auch eine Einfachbindung,

m ist 0, 1, 2 oder 3, und

R^{11} und R^{22} besitzen jeweils unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von Y^{11} .

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel XIII, worin

- Y^{11} und Y^{22} H bedeuten,
- mindestens einer der Reste Z^{11} und Z^{22} $-CF_2O-$, $-OCF_2-$ oder $-CF_2CF_2-$ bedeutet,
- einer der Reste Z^{11} und Z^{22} $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, $-CF_2CF_2-$ oder $-CF=CF-$ und der andere $-COO-$, $-OCO-$, $-CH_2-CH_2-$ oder eine Einfachbindung bedeutet,



m 0 oder 1, insbesondere 0 ist,

- m 0 ist und A^{11} eine Einfachbindung bedeutet,

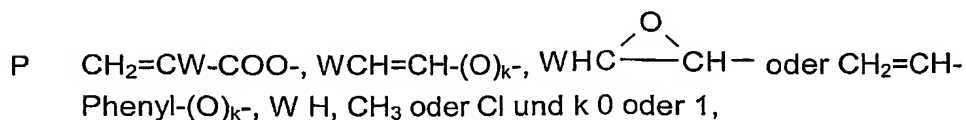
- $W^1 H$, R^{22} oder A^{33} und $W^2 -Z^{11}-A^{11}-(Z^{22}-A^{22})_m-R^{11}$ und m 1 oder 2 bedeuten.

5 $-Z^{11}-A^{11}-(Z^{22}-A^{22})_m$ in Formel XIII ist vorzugsweise eine mesogene Gruppe ausgewählt aus den folgenden Teilformeln oder deren Spiegelbildern. Darin bedeuten Phe 1,4-Phenylen, welches gegebenenfalls durch eine oder mehrere Gruppen L substituiert ist, und Cyc 1,4-Cyclohexylen. Z hat jeweils unabhängig eine der oben für Z^{11} angegebenen Bedeutungen. L ist
10 Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 C-Atomen.

-Phe-
-Cyc-
-Phe-Z-Phe-
15 -Phe-Z-Cyc-
-Cyc-Z-Cyc-
-Phe-Z-Phe-Z-Phe-
-Phe-Z-Phe-Z-Cyc-
-Phe-Z-Cyc-Z-Phe-
20 -Cyc-Z-Phe-Z-Cyc-
-Cyc-Z-Cyc-Z-Phe-
-Cyc-Z-Cyc-Z-Cyc-

L ist vorzugsweise F, Cl, CN, NO_2 , CH_3 , C_2H_5 , OCH_3 , OC_2H_5 , $COCH_3$,
25 COC_2H_5 , CF_3 , CHF_2 , CH_2F , OCF_3 , $OCHF_2$, OCH_2F , OC_2F_5 , insbesondere F, Cl, CN, CH_3 , CHF_2 , C_2H_5 , OCH_3 , $OCHF_2$, CF_3 oder OCF_3 , ganz besonderes bevorzugt F, CH_3 , CF_3 , OCH_3 , $OCHF_2$ oder OCF_3 .

30 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bedeuten Y^1 , Y^2 und/oder R^{11} in Formel XII eine polymerisierbare Gruppe P-Sp-X, worin



35 Sp eine Spacergruppe mit 1 bis 25 C-Atomen oder eine Einfachbindung,

X -O-, -S-, -OCH₂-, -CH₂O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-,
 -CO-N(R⁰⁰)-, -N(R⁰⁰)-CO-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-,
 -CH=CH-COO-, -OOC-CH=CH- oder eine Einfachbindung, und

5

R⁰⁰ H oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen bedeuten.

P ist vorzugsweise eine Vinyl-, Acrylat-, Methacrylat-, Propenylether- oder Epoxygruppe, insbesondere eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe.

10

Sp ist vorzugsweise chirales oder achirales, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -CO-, -O-CO-, -S-CO-, -O-COO-, -CO-S-, -CO-O-, -CH(halogen)-, -CH(CN)-, -CH=CH- oder -C≡C- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind.

15

Typische Spacergruppen sind beispielsweise -(CH₂)_p-, -(CH₂CH₂O)_r-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂- oder -CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-, worin p eine ganze Zahl von 2 bis 12 und r eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten.

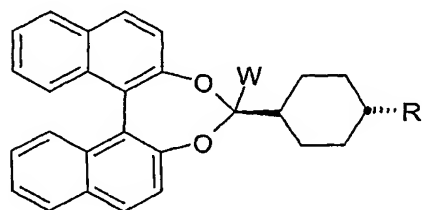
20

Bevorzugte Spacergruppen sind beispielsweise Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Undecylen, Dodecylen, Octadecylen, Ethylenoxyethylen, Methylenoxybutylen, Ethylenthioethylen, Ethylen-N-methyl-iminoethylen, 1-Methylalkylen, Ethenylen, Propenylen und Butenylen.

25

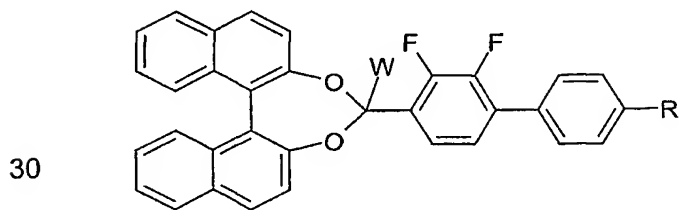
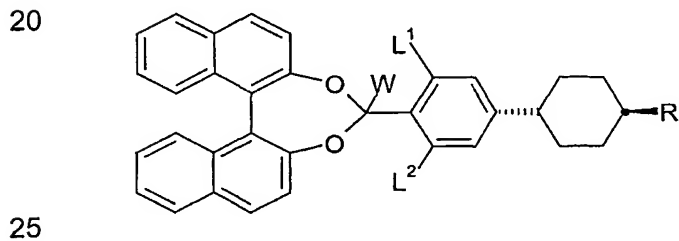
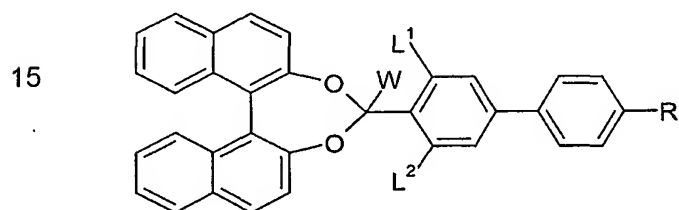
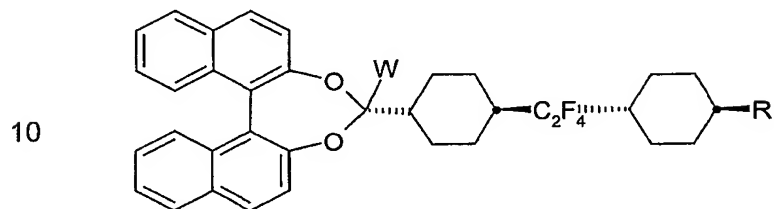
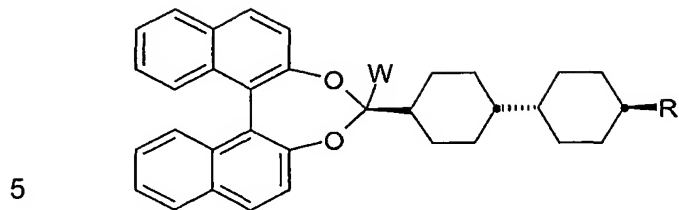
Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel XIII sind folgende

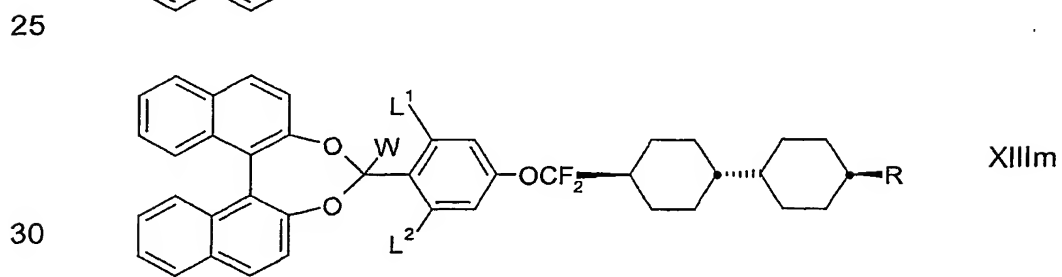
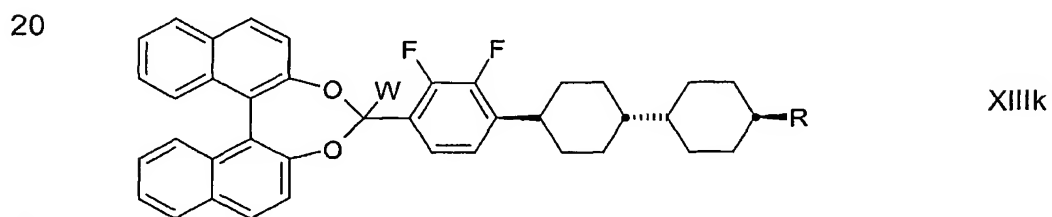
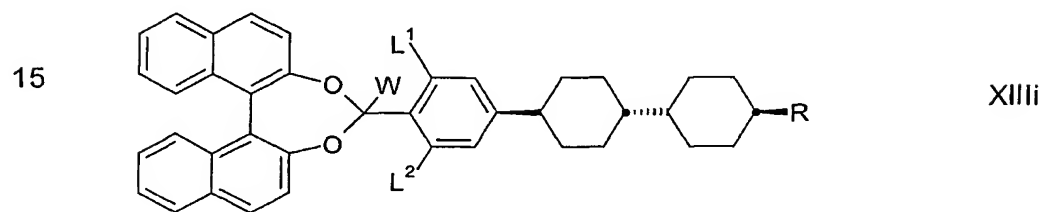
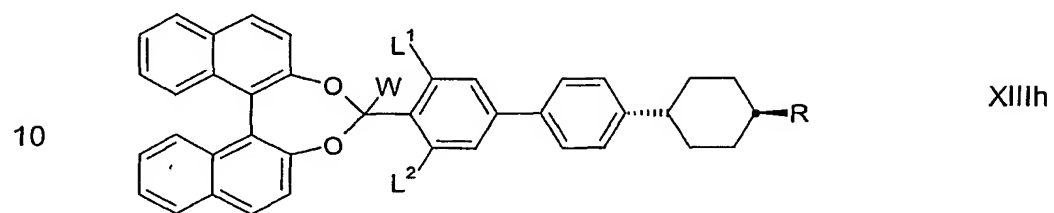
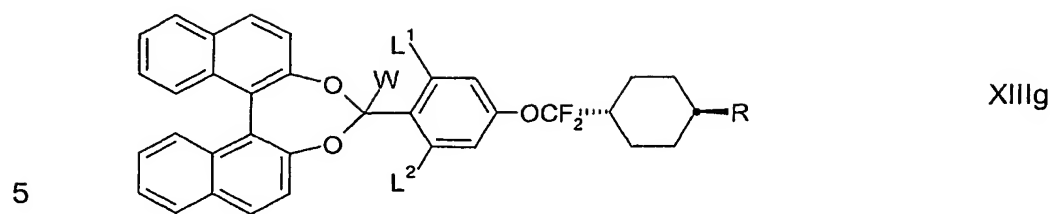
30



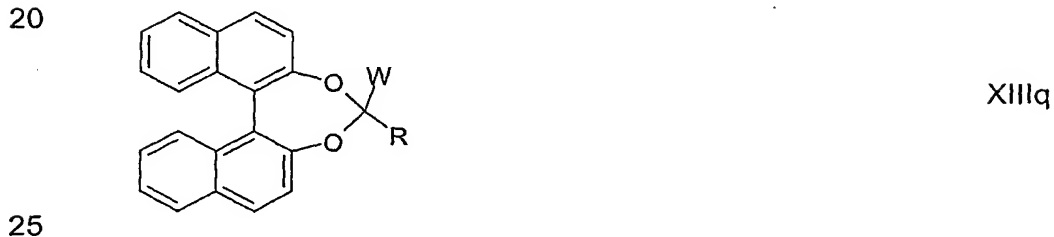
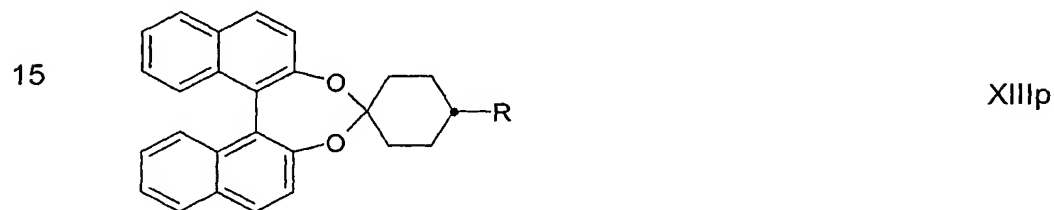
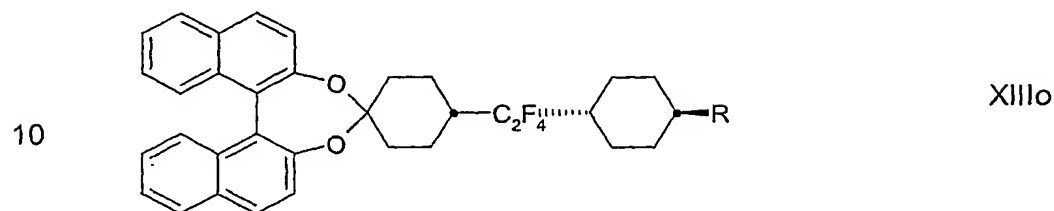
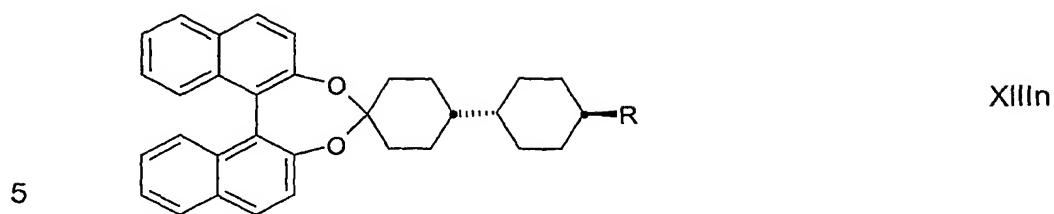
XIIIa

35





35



30

worin R eine der für R¹¹ in Formel XIII angegebenen Bedeutungen hat, L¹ und L² H oder F bedeuten, und W H, F, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 12 C-Atomen, Cyclohexyl oder Phenyl, welches auch ein- bis vierfach mit L wie oben definiert substituiert sein kann. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der oben angegebenen Formeln worin W H oder F, insbesondere H ist.

35

Die chiralen TADDOL-Derivate der WO 02/06265 entsprechen Formel XIV



worin

- 10 X^1 und X^2 H bedeuten, oder zusammen einen bivalenten Rest ausgewählt aus der Gruppe enthaltend $-\text{CH}_2-$, $-\text{CHR}^{11}-$, $-\text{CR}^{11}_2-$, $-\text{SiR}^{11}_2-$ und 1,1-Cycloalkyliden bilden,
- X^3 und X^4 eine der für X^1 und X^2 angegebenen Bedeutungen besitzen,
- 15 Y^1 , Y^2 , Y^3 und Y^4 gleich oder verschieden sein können und jeweils unabhängig voneinander R^{11} , A oder $M-R^{22}$ bedeuten,
- A eine cyclische Gruppe,
- 20 M eine mesogene Gruppe, und
- R^{11} und R^{22} jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl, Br, CN, SCN, SF_5 , oder chirales oder achirales Alkyl mit bis zu 30 C-Atomen, welches unsubstituiert, oder mit F, Cl, Br, I oder CN mono-
- 25 oder polysubstituiert sein kann, und worin eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{OCO-O}-$, $-\text{S-CO}-$, $-\text{CO-S}-$, $-\text{CH=CH}-$ oder $-\text{C}\equiv\text{C}-$ so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander
- 30 verknüpft sind, oder eine polymerisierbare Gruppe bedeuten,

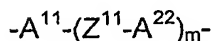
wobei mindestens einer der Reste Y^1 , Y^2 , Y^3 und Y^4 $M-R^{22}$ bedeutet.

- 35 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel XIV, worin
- Y^1 , Y^2 , Y^3 und Y^4 gleiche Reste bedeuten,

- $Y^1 = Y^3$ und $Y^2 = Y^4$,
- einer, zwei, drei oder vier der Reste Y^1 , Y^2 , Y^3 und Y^4 $M-R^{22}$ bedeuten, insbesondere solche, worin alle Reste Y^1 bis Y^4 $M-R^{22}$ bedeuten, und solche, worin Y^1 und Y^3 $M-R^{22}$ und Y^2 und Y^4 A bedeuten,
- X^1 und X^2 zusammen einen bivalenten Rest $-CH_2-$, $-CHR^{11}-$ oder $-CR^{11}_2-$ bedeuten, worin R^{11} vorzugsweise Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, insbesondere Methyl, Ethyl oder Propyl bedeutet,
- X^1 und X^2 zusammen einen 1,1-Cycloalkylidenrest, insbesondere 1,1-Cyclopentyliden oder 1,1-Cyclohexyliden bedeuten,
- X^3 und X^4 H bedeuten,
- R^{22} von H verschieden ist.

Die cyclische Gruppe A in Formel XIV ist vorzugsweise Phenyl, worin auch ein oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Cyclohexyl, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können, 1,3-Dioxolan-2-yl, Cyclohexenyl, Bicyclo-(2,2,2)-octylen, Piperidin-1- oder 4-yl, Naphthalin-2- oder 6-yl, Decahydronaphthalin-2- oder 6-yl, oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2- oder 6-yl, wobei alle diese Gruppen unsubstituiert oder durch Halogen, CN oder NO_2 oder Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl mit 1 bis 7 C-Atomen, worin ein oder mehrere H-Atome durch F oder Cl ersetzt sein können, mono- oder polysubstituiert sind, besonders bevorzugt Phenyl oder Cyclohexyl.

Die mesogene Gruppe M ist vorzugsweise



worin

A^{11} und A^{22} jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylen worin auch ein oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können, 1,3-Dioxolan-

5 4,5-diyl, Cyclohexenylen, Bicyclo-(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl, oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl, wobei alle diese Gruppen unsubstituiert oder durch Halogen, CN oder NO₂ oder Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl mit 1 bis 7 C-Atomen, worin ein oder mehrere H-Atome durch F oder Cl ersetzt sein können, mono- oder polysubstituiert sind,

10 Z¹¹ jeweils unabhängig voneinander -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-COO-, -CO-N(R⁰⁰)-, -N(R⁰⁰)-CO-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂S-, -SCF₂-, -CH₂CH₂-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-, -CF₂CF₂-, -CH=CH-, -CF=CH-, -CH=CF-, -CF=CF-, -C≡C-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH- oder eine
15 Einfachbindung,

R⁰⁰ H oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, und

20 m 1, 2, 3 oder 4 bedeuten.

M in Formel XIV ist vorzugsweise eine mesogene Gruppe ausgewählt aus den folgenden Teilformeln. Darin bedeuten Phe 1,4-Phenylen, welches gegebenenfalls durch eine oder mehrere Gruppen L substituiert ist, und Cyc 1,4-Cyclohexylen. Z hat jeweils unabhängig eine der oben für Z¹¹ angegebenen Bedeutungen. L ist F, Cl, CN oder optional fluoriertes Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 C -Atomen.

30 -Phe-Z-Phe-
-Phe-Z-Cyc-
-Cyc-Z-Cyc-
-Phe-Z-Phe-Z-Phe-
-Phe-Z-Phe-Z-Cyc-
-Phe-Z-Cyc-Z-Phe-
-Cyc-Z-Phe-Z-Cyc-
35 -Cyc-Z-Cyc-Z-Phe-
-Cyc-Z-Cyc-Z-Cyc-

L ist vorzugsweise F, Cl, CN, NO₂, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, COCH₃,
 COC₂H₅, CF₃, CHF₂, CH₂F, OCF₃, OCHF₂, OCH₂F, OC₂F₅, insbesondere F,
 Cl, CN, CH₃, C₂H₅, OCH₃, CF₃ oder OCF₃, besonders bevorzugt F, CH₃, CF₃,
 5 OCH₃ oder OCF₃.

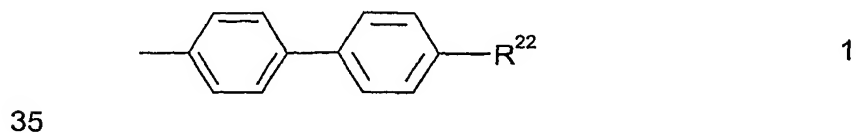
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bedeuten Y¹, Y² oder R in
 Formel XIV eine polymerisierbare Gruppe P-Sp-X wie oben angegeben.

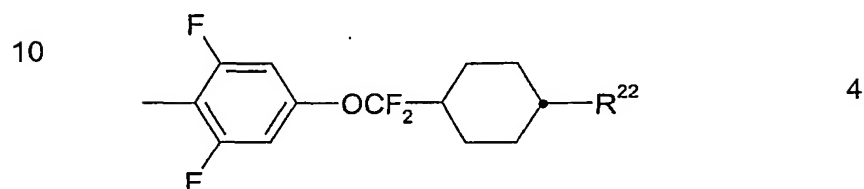
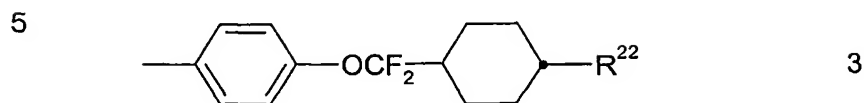
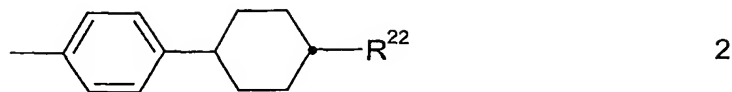
10 Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel XIV sind folgende



25 worin R²² eine der in Formel XIV angegebene Bedeutung besitzt und M¹
 und M² verschiedene mesogene Gruppen mit einer der für M wie oben
 angegebenen Bedeutungen sind.

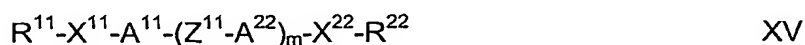
30 Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel XIV sowie der
 bevorzugten Unterformeln sind solche, worin M¹-R²² und M²-R²² eine
 Gruppe ausgewählt aus den folgenden Formeln bedeuten





15 worin R^{22} eine der in Formel XIV angegebenen Bedeutungen besitzt und die Phenylringe auch durch L wie oben definiert ein- bis vierfach substituiert sein können.

20 Die chiralen Dotierstoffe mit einer fluorierten Brückengruppe und einer endständigen chiralen Gruppe der WO 02/06196 entsprechen Formel XV



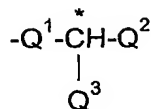
25 worin

30 R^{11} und R^{22} jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl, Br, CN, SCN, SF_5 , oder chirales oder achirales Alkyl mit bis zu 30 C-Atomen, welches unsubstituiert, oder mit F, Cl, Br, I oder CN mono- oder polysubstituiert sein kann, und worin eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -NH-, -N(CH_3)-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- oder -C \equiv C- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, einen chiralen Rest enthaltend eine oder mehrere aromatischen oder

35 aliphatischen Ringgruppen, die auch kondensierte oder

spiroverknüpfte Ringe sowie ein oder mehrere Heteroatome aufweisen können, oder eine polymerisierbare Gruppe,

- 5 X^{11} und X^{22} jeweils unabhängig voneinander $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, $-CF_2S-$, $-SCF_2-$, $-CF_2CH_2-$, $-CH_2CF_2-$, $-CF_2CF_2-$, $-CF=CH-$, $-CH=CF-$, $-CF=CF-$ oder eine Einfachbindung,
- 10 Z^{11} jeweils unabhängig voneinander $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-O-COO-$, $-CO-N(R^{00})-$, $-N(R^{00})-CO-$, $-OCH_2-$, $-CH_2O-$, $-SCH_2-$, $-CH_2S-$, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, $-CF_2S-$, $-SCF_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CF_2CH_2-$, $-CH_2CF_2-$, $-CF_2CF_2-$, $-CH=CH-$, $-CF=CH-$, $-CH=CF-$, $-CF=CF-$, $-C\equiv C-$, $-CH=CH-COO-$, $-OCO-CH=CH-$ oder eine Einfachbindung,
- 15 R^{00} H oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen,
- 20 A^{11} und A^{22} jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylen worin auch ein oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können, 1,3-Dioxolan-4,5-diyl, Cyclohexenylen, Bicyclo-(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl, oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl, wobei alle diese Gruppen unsubstituiert oder durch Halogen, CN oder NO_2 oder Alkyl,
- 25 Alkoxy, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl mit 1 bis 7 C-Atomen, worin ein oder mehrere H-Atome durch F oder Cl ersetzt sein können, mono- oder polysubstituiert sind, und
- 30 m 1, 2, 3, 4 oder 5 bedeuten,
- worin mindestens einer der Reste X^{11} , X^{22} und Z^{11} $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, $-CF_2S-$, $-SCF_2-$, $-CF_2CH_2-$, $-CF_2CF_2-$, $-CF=CH-$ oder $-CF=CF-$ und mindestens einer der Reste R^{11} und R^{22} eine chirale Gruppe bedeutet.
- 35 Falls R^{11} oder R^{22} in Formel XV eine chirale Gruppe bedeuten, sind sie vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Formel



5

worin

10

Q^1 Alkylen oder Alkylenoxy mit 1 bis 9 C-Atomen oder eine Einfachbindung,

15

Q^2 unsubstituiertes oder durch F, Cl, Br oder CN mono- oder polysubstituiertes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 10 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{OCO-O}-$, $-\text{S-CO}-$ oder $-\text{CO-S}-$ so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

20

Q^3 F, Cl, Br, CN oder Alkyl oder Alkoxy wie für Q^2 definiert, aber von Q^2 verschieden, bedeuten.

Falls Q^1 Alkylenoxy bedeutet, ist das O-Atom vorzugsweise benachbart zum chiralen C-Atom.

25

Bevorzugte chirale Gruppen sind 2-Alkyl, 2-Alkoxy, 2-Methylalkyl, 2-Methylalkoxy, 2-Fluoroalkyl, 2-Fluoroalkoxy, 2-(2-Ethin)-alkyl, 2-(2-Ethin)-alkoxy, 1,1,1-Trifluoro-2-alkyl und 1,1,1-Trifluoro-2-alkoxy.

30

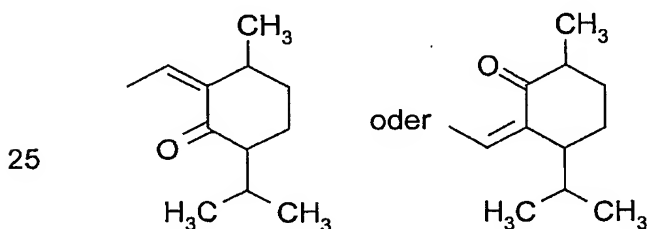
Besonders bevorzugte chirale Gruppen sind 2-Butyl (=1-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, insbesondere 2-Methylbutyl, 2-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 2-Octyloxy, 2-Oxa-3-methylbutyl, 3-Oxa-4-methylpentyl, 4-Methylhexyl, 2-Hexyl, 2-Octyl, 2-Nonyl, 2-Decyl, 2-Dodecyl, 6-Methoxyoctoxy, 6-Methyloctoxy, 6-Methyloctanoyloxy, 5-Methylheptyloxycarbonyl, 2-Methylbutyryloxy, 3-Methylvaleroyloxy, 4-Methylhexanoyloxy, 2-Chlorpropionyloxy, 2-Chloro-3-

35

5 methylbutyryloxy, 2-Chloro-4-methylvaleryloxy, 2-Chloro-3-methylvaleryloxy, 2-Methyl-3-oxapentyl, 2-Methyl-3-oxahexyl, 1-Methoxypropyl-2-oxy, 1-Ethoxypropyl-2-oxy, 1-Propoxypropyl-2-oxy, 1-Butoxypropyl-2-oxy, 2-Fluorooctyloxy, 2-Fluorodecyloxy, 1,1,1-Trifluoro-2-oxyloxy, 1,1,1-Trifluoro-2-octyl, 2-Fluoromethyloctyloxy. Besonders
 10 bevorzugt sind 2-Hexyl, 2-Octyl, 2-Octyloxy, 1,1,1-Trifluoro-2-hexyl, 1,1,1-Trifluoro-2-octyl und 1,1,1-Trifluoro-2-octyloxy.

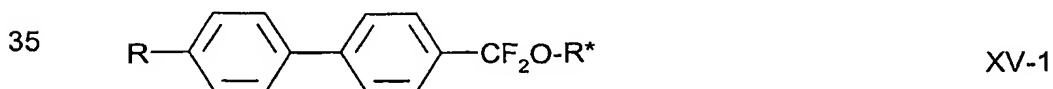
10 In einer bevorzugten Ausführungsform bedeuten R^{11} oder R^{22} einen chiralen Rest enthaltend eine oder mehrere aromatischen oder aliphatischen Ringgruppen, die auch kondensierte oder spiroverknüpfte Ringe sowie ein oder mehrere Heteroatome aufweisen können, insbesondere N- und/oder O-Atome.

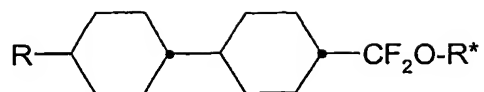
15 Bevorzugte chirale Reste dieses Typs sind beispielsweise Cholesteryl, Terpenoidreste wie beispielsweise in WO 96/17901 beschrieben, vorzugsweise ausgewählt aus Menthyl, Neomenthyl, Campheryl, Pineyl, Terpineyl, Isolongifolyl, Fenchyl, Carreyl, Myrthenyl, Nopyl, Geraniyl, Linaloyl, Neryl, Citronellyl und Dihydrocitronellyl, insbesondere Menthyl,
 20 Menthonderivate wie beispielsweise



30 oder endständige chirale Zuckerderivate enthaltend mono- oder bicyclische Pyranose- oder Furanosegruppen, wie zum Beispiel in WO 95/16007 beschrieben.

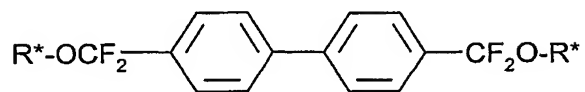
Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel XV sind folgende





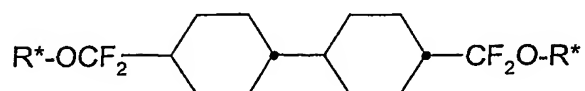
XV-2

5



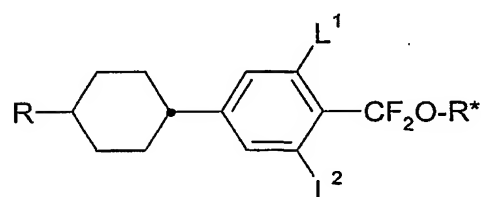
XV-3

10



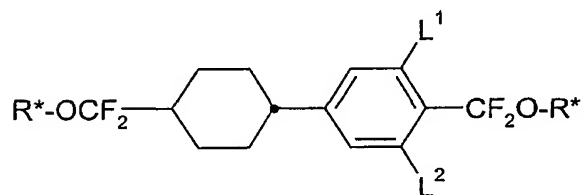
XV-4

15



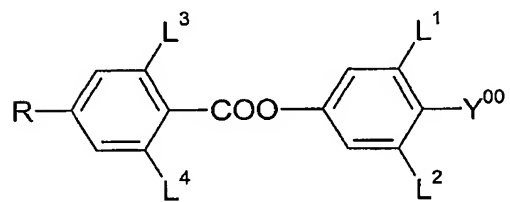
XV-5

20



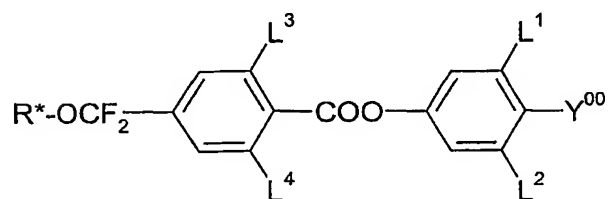
XV-6

25



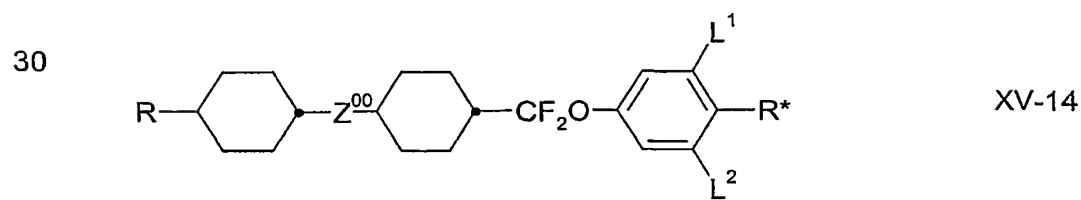
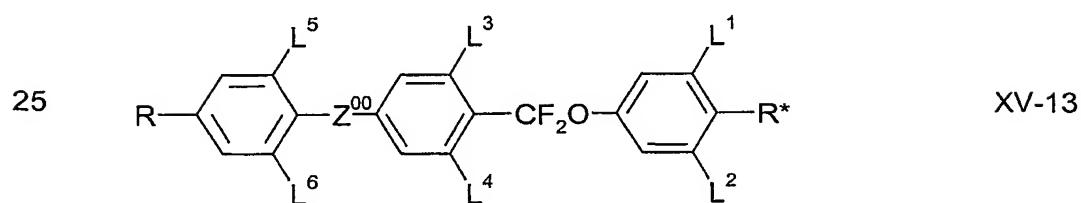
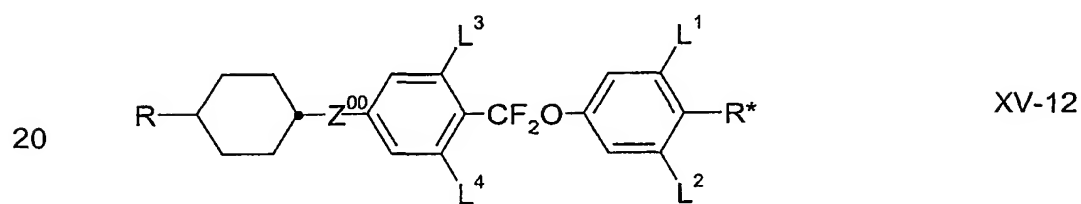
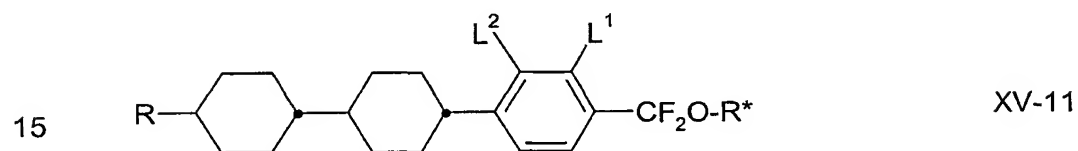
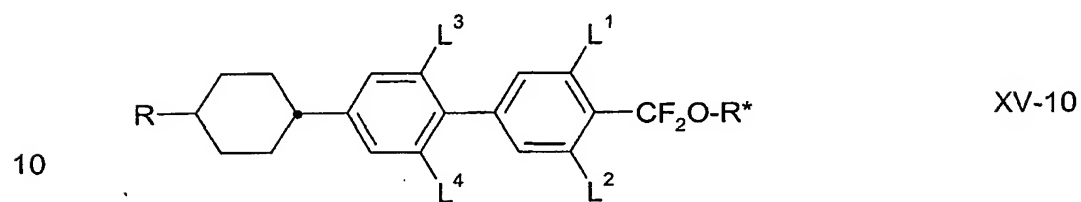
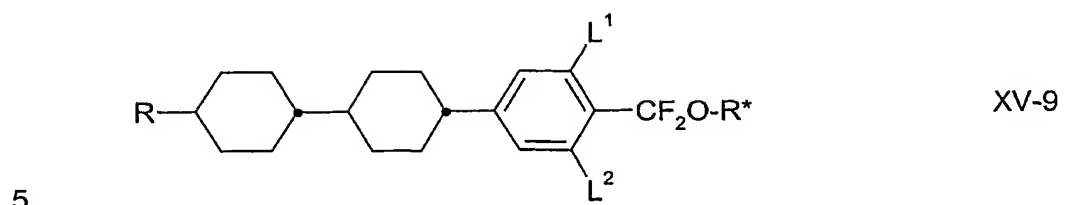
XV-7

30

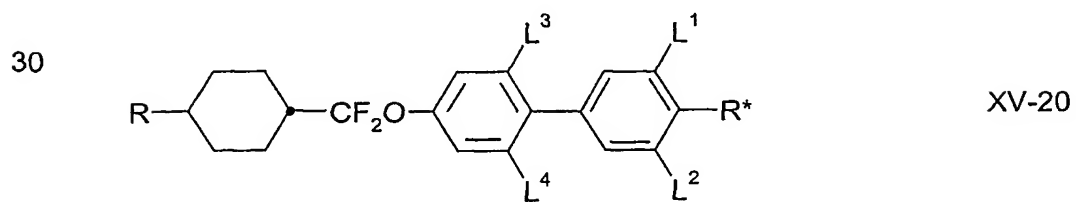
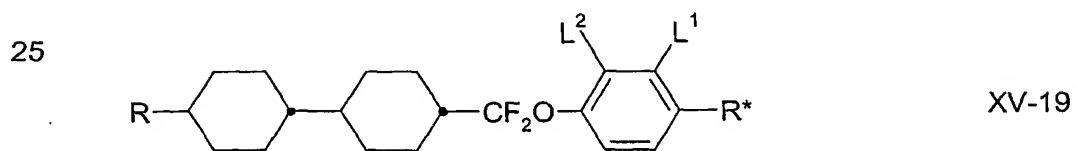
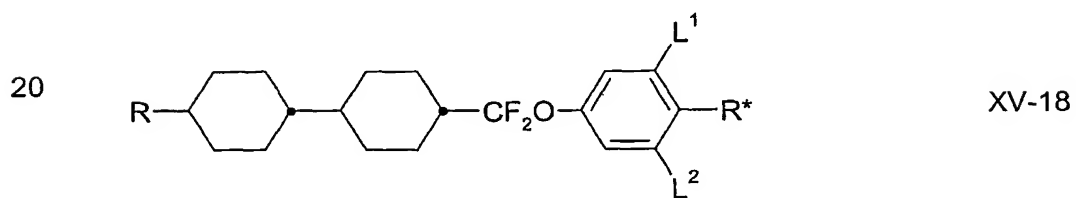
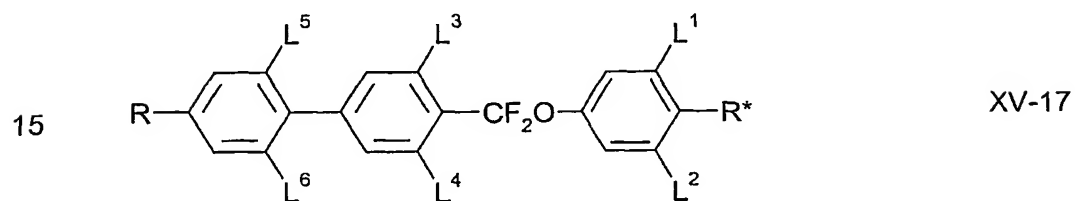
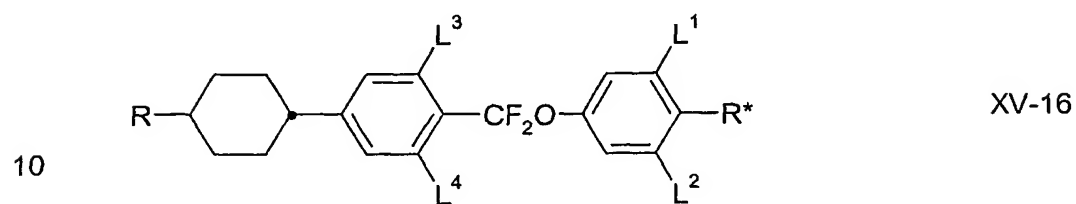
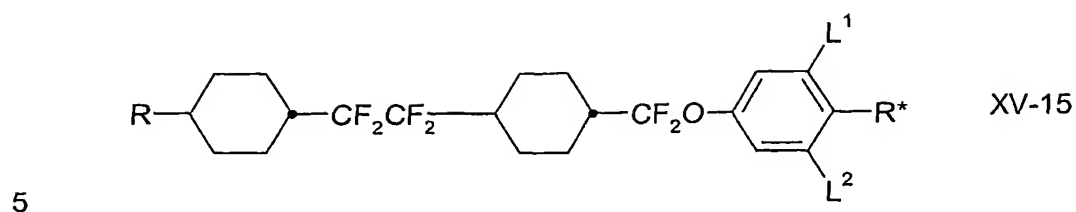


XV-8

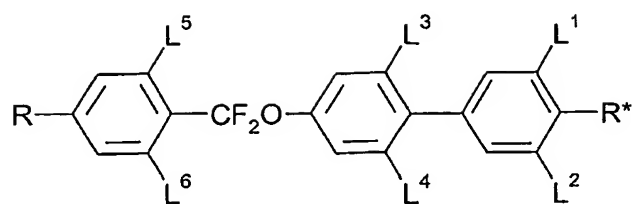
35



35

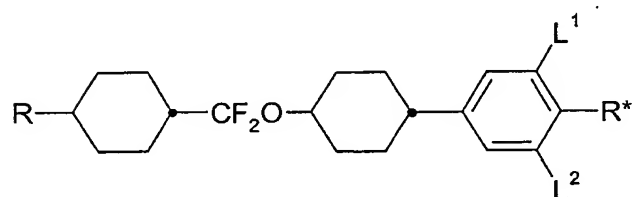


35



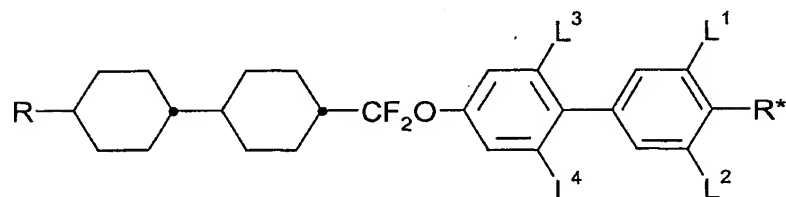
XV-21

5



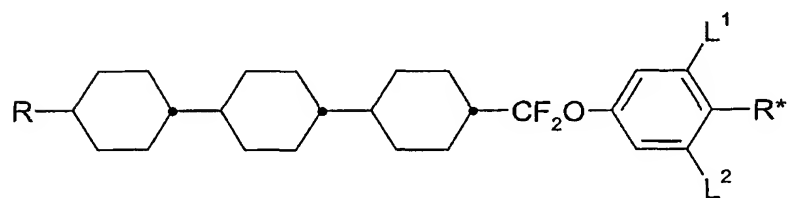
XV-22

10



XV-23

15



XV-24

20

25 worin

R eine der für R¹¹ in Formel XV angegebenen Bedeutungen besitzt,

30

R* eine chirale Gruppe mit einer der für R¹¹ in Formel XV oder einer der oben angegebenen bevorzugten Bedeutungen ist,

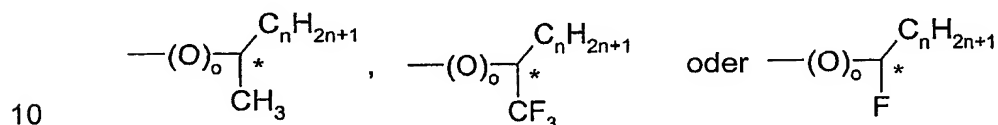
Y⁰⁰ F, Cl, CN, CF₃, CHF₂, CH₂F, OCF₃, OCHF₂, OCH₂F, C₂F₅ or OC₂F₅,

Z⁰⁰ -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂-, -CF₂CF₂-, -CF₂O- or -OCF₂-, und

35

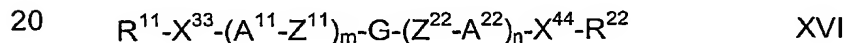
L^1, L^2, L^3, L^4, L^5 und L^6 jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten.

5 Besonders bevorzugt sind Verbindungen worin mindestens einer, vorzugsweise beide Reste L^1 und L^2 F bedeuten. R ist vorzugsweise eine achirale Gruppe. R^* ist vorzugsweise



15 worin o 0 oder 1 ist, und o 0 ist falls R^* benachbart zu einer CF_2O Gruppe ist, und n eine ganze Zahl von 2 bis 12, vorzugsweise von 3 bis 8, besonders bevorzugt 4, 5 oder 6 bedeutet. * bezeichnet ein chirales C-Atom.

Die chiralen Dotierstoffe mit einer fluorierten Brückengruppe und einer zentralen chiralen Gruppe der WO 02/06195 entsprechen Formel XVI



worin

25 R^{11} und R^{22} jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl, Br, CN, SCN, SF_5 , oder chirales oder achirales Alkyl mit bis zu 30 C-Atomen, welches unsubstituiert, oder mit F, Cl, Br, I oder CN mono- oder polysubstituiert sein kann, und worin eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander

30 durch -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- oder -C≡C- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder eine polymerisierbare Gruppe,

35 $\text{X}^{33}, \text{X}^{44}, \text{Z}^{11}$ und Z^{22} jeweils unabhängig voneinander -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-COO-, -CO-N(R^{00})-, -N(R^{00})-CO-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CF₂O-, -OCF₂-,

-CF₂S-, -SCF₂-, -CH₂CH₂-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-,
 -CF₂CF₂-, -CH=CH-, -CF=CH-, -CH=CF-, -CF=CF-,
 -C≡C-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH- oder eine
 Einfachbindung,

5

R⁰⁰ H oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen,

10

A¹¹ und A²² jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylen worin auch ein
 oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-
 Cyclohexylen worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-
 Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können, 1,3-Dioxolan-
 4,5-diyl, Cyclohexenylen, Bicyclo-(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-
 diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl, oder
 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl, wobei alle diese Gruppen
 unsubstituiert oder durch Halogen, CN oder NO₂ oder Alkyl,
 Alkoxy, Alkylcarbonyl oder Alkoxy carbonyl mit 1 bis 7 C-
 Atomen, worin ein oder mehrere H-Atome durch F oder Cl
 ersetzt sein können, mono- oder polysubstituiert sind,

15

20 m und n jeweils unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4, und

G eine bivalente chirale Gruppe bedeuten,

25

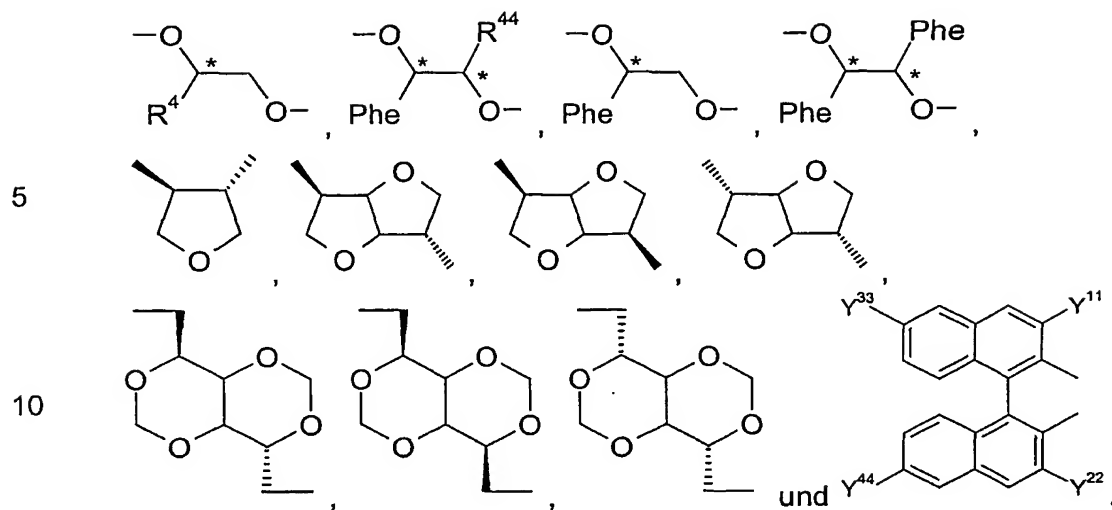
worin mindestens einer der Reste X³³, X⁴⁴, Z¹¹ und Z²² -CF₂O-, -OCF₂-, -
 CF₂S-, -SCF₂-, -CF₂CH₂-, -CF₂CF₂-, -CF=CH- oder -CF=CF- bedeutet.

30

G in Formel XVI ist vorzugsweise eine chirale bivalente Gruppe aus der
 Gruppe enthaltend Zuckerderivate, Binaphthyl-derivate und optisch aktive
 Glycole, insbesondere Alkyl- oder Arylethan-1,2-diole. Unter den
 Zuckerderivaten sind mono- und bicyclische Pentose- und Hexosegruppen
 besonders bevorzugt.

Besonders bevorzugt sind folgende Gruppen G

35

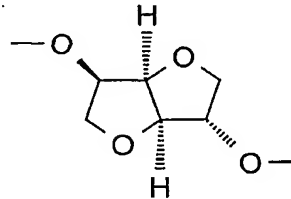


15 worin Phe die oben angegebene Bedeutung besitzt, R^{44} F oder optional fluoriertes Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und Y^{11} , Y^{22} , Y^{33} und Y^{44} eine der für R^1 in Formel XV angegebenen Bedeutungen besitzen.

G ist vorzugsweise Dianhydrohexitol, insbesondere

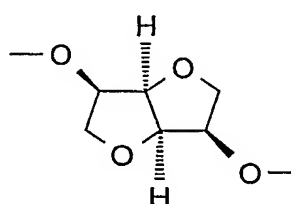
20

Dianhydrosorbitol



25

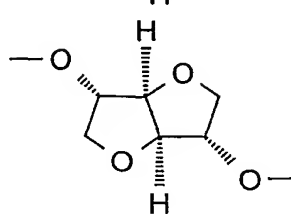
Dianhydromannitol



oder

30

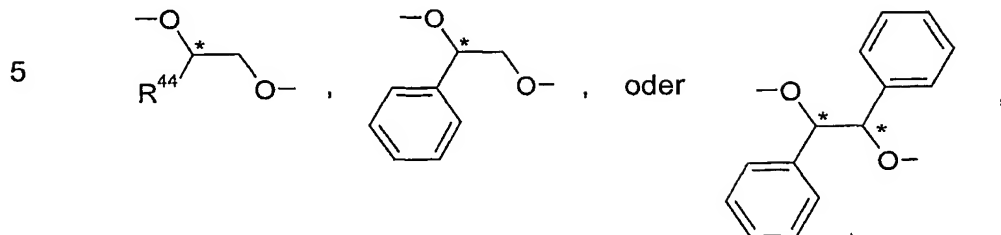
Dianhydroiditol



35

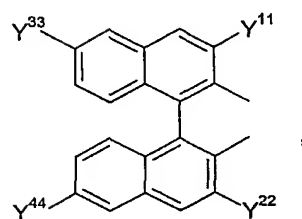
besonders bevorzugt Dianhydrosorbitol,

substituiertes Ethandiol wie



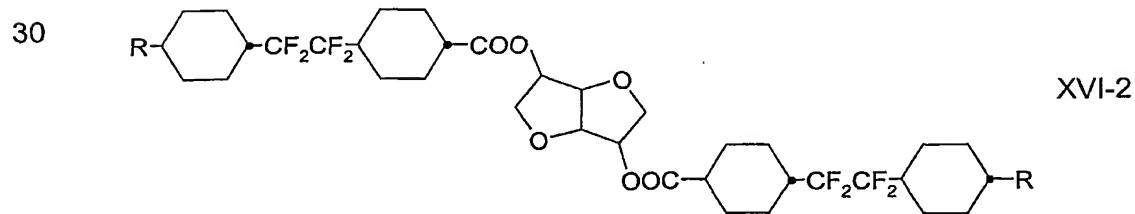
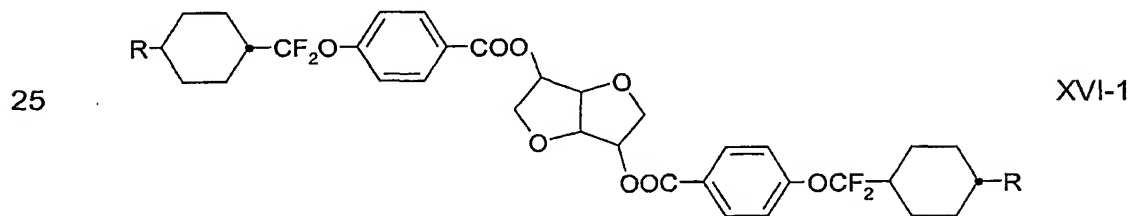
10 worin R^{44} F, CH_3 oder CF_3 ist,

15 oder optional substituiertes Binaphthyl

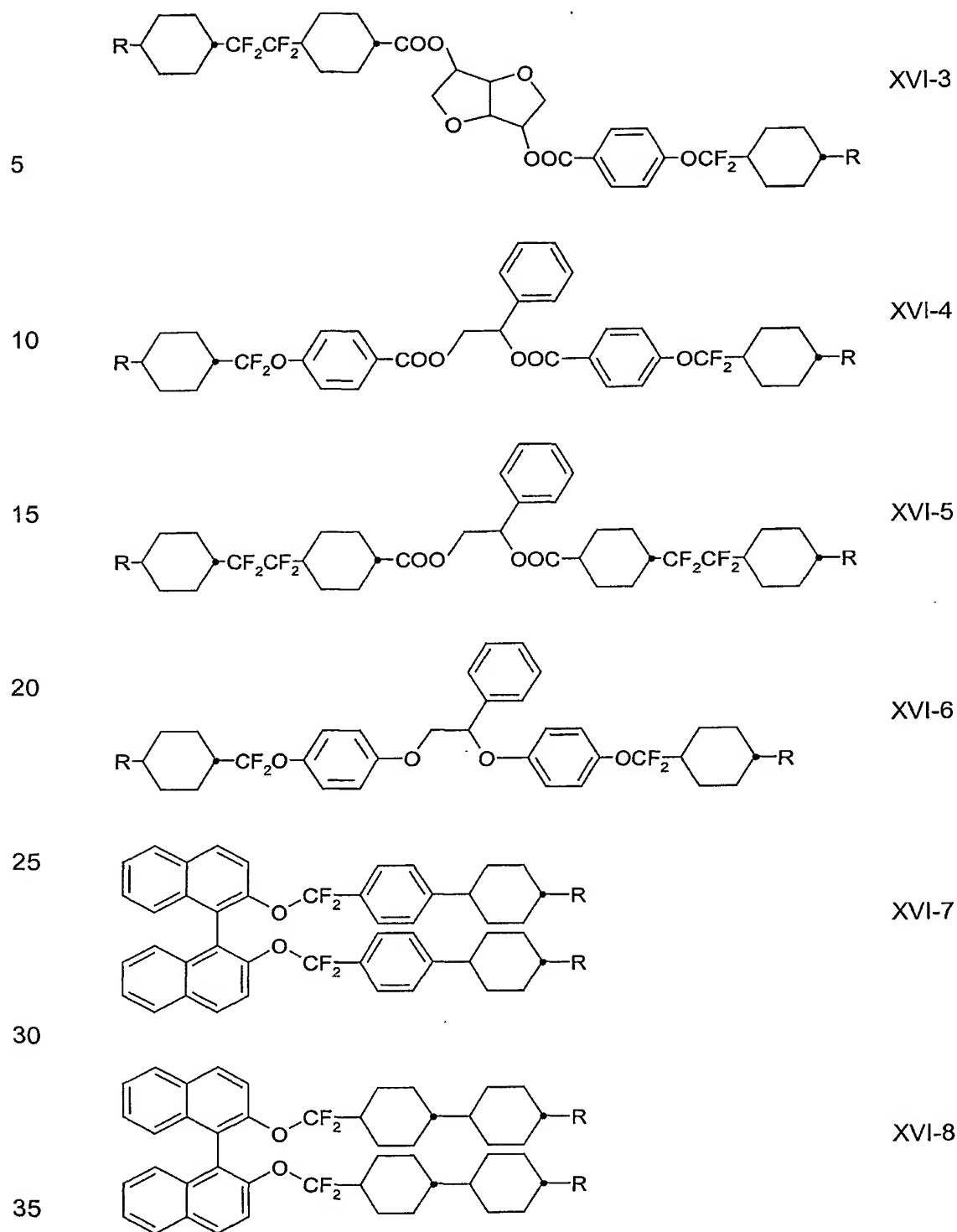


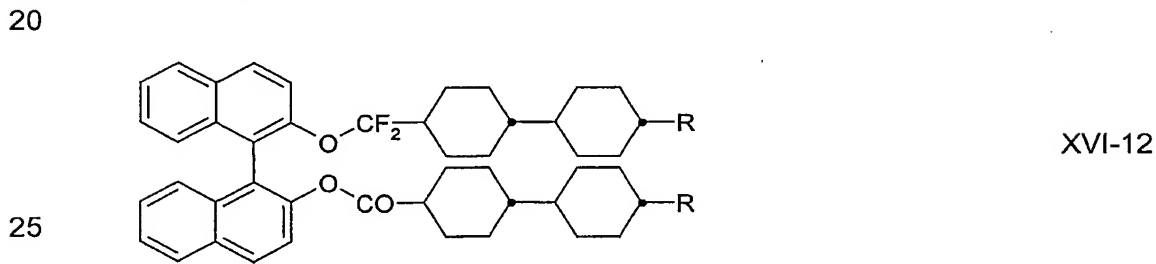
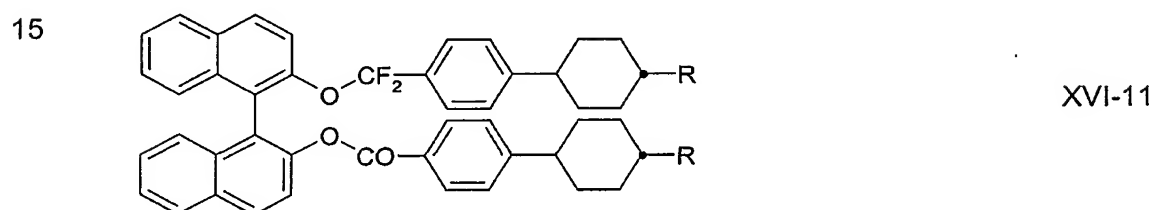
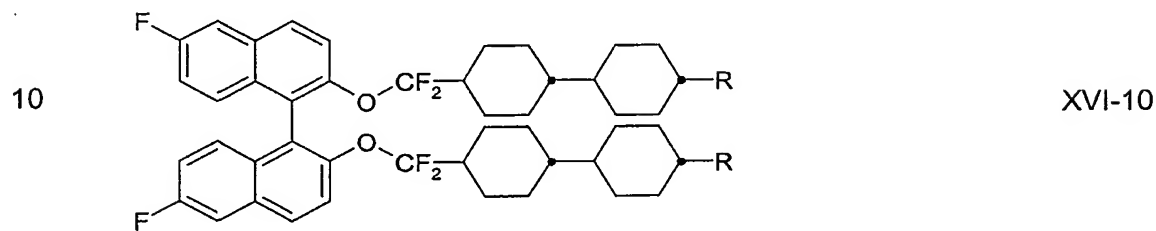
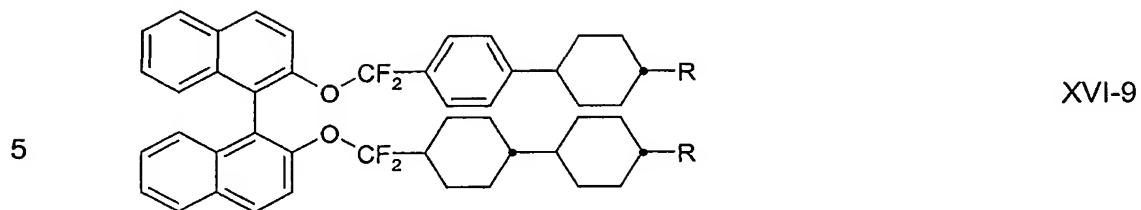
20 worin Y^{11} , Y^{22} , Y^{33} und Y^{44} H, F oder optional fluoriertes Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen bedeuten.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel XVI sind folgende



35





30

worin R eine der für R¹¹ in Formel XVI angegebenen Bedeutungen besitzt, und die Phenylringe auch ein- bis vierfach durch L wie oben definiert substituiert sein können.

35

Insbesondere die Dotierstoffe der oben genannten Formeln X, XI, XII, XIII, XIV, XV und XVI zeigen eine gute Löslichkeit in der nematischen Komponente, und induzieren eine cholesterische Struktur mit hoher Verdrillung und geringer Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe und der Reflektionswellenlänge. Dadurch können selbst bei Verwendung nur

eines dieser Dotierstoffe in geringen Mengen erfindungsgemäße CFK-Medien mit Reflektionsfarben im sichtbaren Wellenlängenbereich von hoher Brillanz und geringer Temperaturabhängigkeit erzielt werden, die sich vor allem für den Einsatz in SSCT- und PSCT-Anzeigen eignen.

5

Dies ist ein bedeutender Vorteil gegenüber den CFK-Medien aus dem Stand der Technik, in denen üblicherweise mindestens zwei Dotierstoffe mit entgegengesetzter Temperaturabhängigkeit der Verdrillung benötigt werden (zum Beispiel ein Dotierstoff mit positiver Temperaturabhängigkeit, d.h. Zunahme der Verdrillung mit steigender Temperatur, und ein

10 Dotierstoff mit negativer Temperaturabhängigkeit), um eine Temperaturkompensation der Reflektionswellenlänge zu erzielen. Außerdem werden in den bekannten CFK-Medien häufig große Mengen an Dotierstoffen benötigt, um Reflektion im sichtbaren Bereich zu erzielen.

15

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft daher ein CFK-Medium, sowie eine CFK-Anzeige enthaltend dieses Medium, wie vor- und nachstehend beschrieben, worin die chirale Komponente nicht mehr als eine chirale Verbindung enthält, vorzugsweise in einer Menge

20 von 15 % oder weniger, insbesondere 10 % oder weniger, besonders bevorzugt 5 % oder weniger. Die chirale Verbindung in diesen Medien ist besonders bevorzugt ausgewählt aus den Formeln X, XI, XII, XIII, XIV, XV und XVI einschließlich deren bevorzugte Unterformeln. Ein CFK-Medium dieser bevorzugten Ausführungsform besitzt eine geringe Abhängigkeit der

25 Reflektionswellenlänge λ von der Temperatur T über einen weiten Temperaturbereich.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße CFK-Medien mit einer Temperaturabhängigkeit $d\lambda/dT$ von 0.6 nm/°C oder weniger, insbesondere

30 0.3 nm/°C oder weniger, ganz besonders bevorzugt 0.15 nm/°C oder weniger, vorzugsweise im Bereich zwischen 0 und 50 °C, insbesondere zwischen - 20 und 60 °C, besonders bevorzugt zwischen - 20 und 70 °C, ganz besonders bevorzugt im Bereich von - 20 °C bis zu einer Temperatur von 10 °C, insbesondere 5 °C, unterhalb des Klärpunktes.

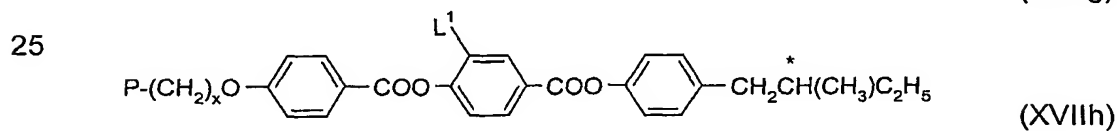
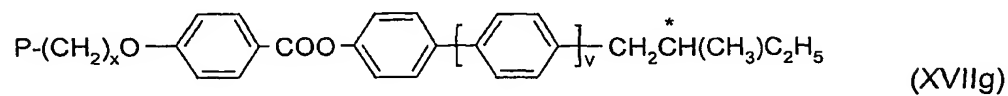
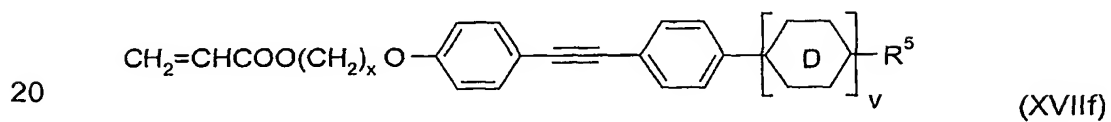
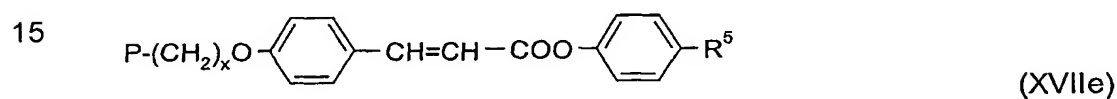
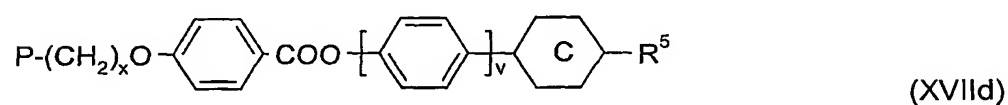
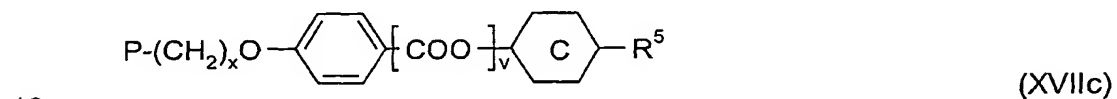
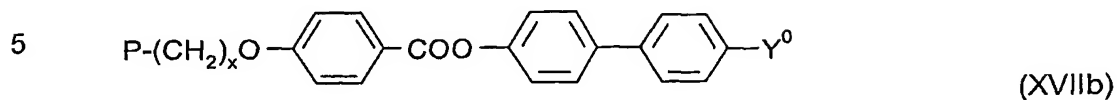
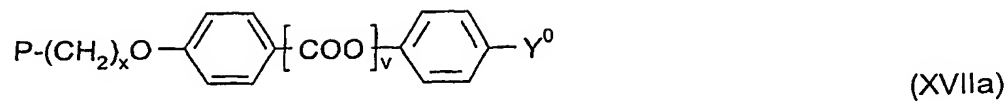
35

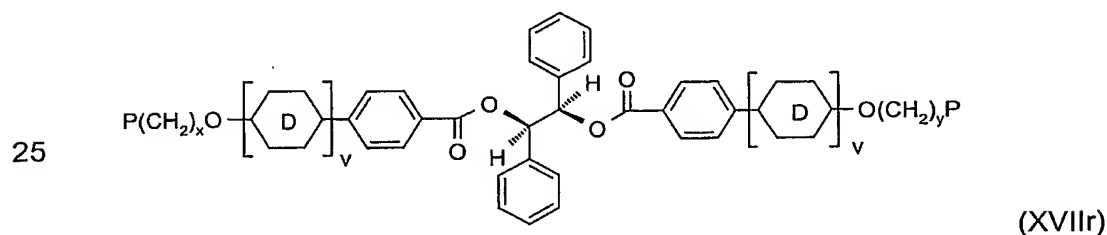
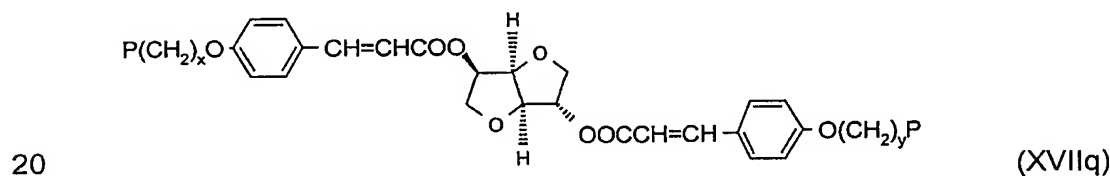
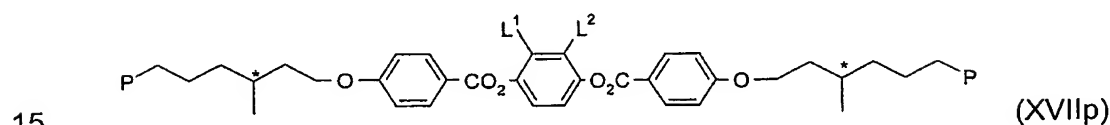
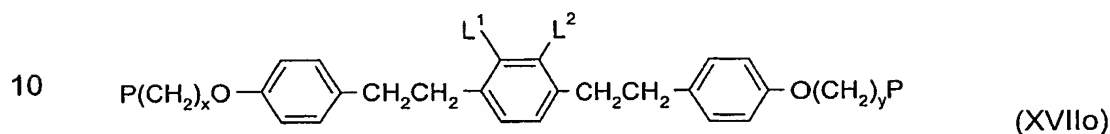
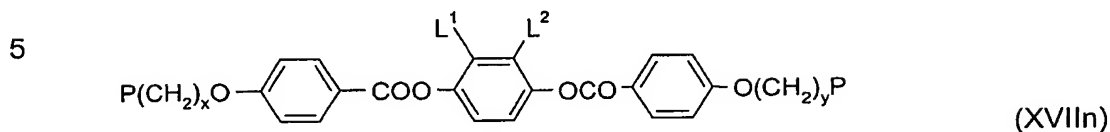
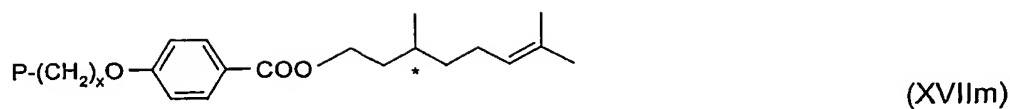
Soweit nicht anders angegeben, bedeutet $d\lambda/dT$ die lokale Steigung der Funktion $\lambda(T)$, wobei eine nichtlineare Funktion $\lambda(T)$ näherungsweise durch ein Polynom 2. oder 3. Grades beschrieben wird.

- 5 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform bezieht sich auf ein erfindungsgemäßes CFK-Medium, welches eine oder mehrere Verbindungen mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe enthält. Solche CFK-Medien eignen sich besonders für einen Einsatz zum Beispiel in Polymer-Gel- oder PSCT-Anzeigen. Die polymerisierbaren
10 Verbindungen können Bestandteil der nematischen und/oder chiralen Komponente sein oder eine zusätzliche Komponente des Mediums bilden.

- Geeignete polymerisierbare Verbindungen sind dem Fachmann bekannt und im Stand der Technik beschrieben. Besonders geeignet sind
15 beispielsweise Verbindungen mit einer Gruppe P wie unter Formel XII beschrieben, insbesondere Alkyl- oder Arylacrylate, -methacrylate und -epoxide. Die polymerisierbaren Verbindungen können zusätzlich auch mesogen oder flüssigkristallin sein. Sie können eine oder mehrere, vorzugsweise zwei polymerisierbare Gruppen enthalten. Typische
20 Beispiele für nicht-mesogene Verbindungen mit zwei polymerisierbaren Gruppen sind Alkyldiacrylate oder Alkyldimethacrylate mit Alkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen. Typische Beispiele für nicht-mesogene Verbindungen mit mehr als zwei polymerisierbaren Gruppen sind Trimethylolpropantrimethacrylat oder Pentaerythritoltetraacrylat.

- 25 Bevorzugte chirale polymerisierbare mesogene Verbindungen sind Verbindungen der Formeln XII bis XVI enthaltend einen oder mehrere Reste mit einer Gruppe P wie unter Formel XII definiert.
- 30 Weitere geeignete polymerisierbare Verbindungen sind zum Beispiel in WO 93/22397, EP 0 261 712, DE 195 04 224, WO 95/22586 und WO 97/00600 beschrieben. Typische Beispiele für geeignete polymerisierbare mesogene Verbindungen finden sich in der folgenden Liste, die den Gegenstand der vorliegenden Erfindung weiter veranschaulichen soll,
35 ohne ihn einzuschränken:





30 Darin bedeuten P eine polymerisierbare Gruppe wie in Formel XII definiert,
 x und y gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 1 bis 12, C und D
 1,4-Phenylen oder 1,4-Cyclohexylen, v 0 oder 1, Y⁰ eine polare Gruppe, R⁵
 eine unpolare Alkyl- oder Alkoxygruppe, Ter einen Terpenoidrest wie zum
 Beispiel Menthyl, Chol einen Cholesterylrest, L¹ und L² jeweils unabhängig
 voneinander H, F, Cl, CN, OH, NO₂ oder optional halogeniertes Alkyl,
 35 Alkoxy, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl mit 1 bis 7 C-Atomen.

Die polare Gruppe Y^0 ist vorzugsweise CN, NO_2 , Halogen, OCH_3 , OCN , SCN , COR^6 , $COOR^6$ oder mono- oligo- oder polyfluoriertes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen. R^6 ist optional fluoriertes Alkyl mit 1 bis 4, vorzugsweise 1, 2 oder 3 C-Atomen. Y^0 ist besonders bevorzugt F, Cl, CN, NO_2 , OCH_3 , $COCH_3$, COC_2H_5 , $COOCH_3$, $COOC_2H_5$, CF_3 , C_2F_5 , OCF_3 , $OCHF_2$ oder OC_2F_5 , insbesondere F, Cl, CN, OCH_3 oder OCF_3 .

Die unpolare Gruppe R^5 ist vorzugsweise Alkyl mit 1 oder mehr, insbesondere 1 bis 15 C-Atomen oder Alkoxy mit 2 oder mehr, insbesondere 2 bis 15 C-Atomen.

Die oben genannten polymerisierbaren Verbindungen können durch an sich bekannte Methoden hergestellt werden, die in Standardwerken der organischen Chemie wie beispielsweise Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart beschrieben sind.

In den oben genannten Formeln I bis XVII bedeutet der Begriff "fluoriertes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 3 C-Atomen" vorzugsweise CF_3 , OCF_3 , CFH_2 , $OCFH_2$, CF_2H , OCF_2H , C_2F_5 , OC_2F_5 , $CFHCF_3$, $CFHCF_2H$, $CFHCFH_2$, CH_2CF_3 , CH_2CF_2H , CH_2CFH_2 , CF_2CF_2H , CF_2CFH_2 , $OCFHCF_3$, $OCFHCF_2H$, $OCFHCFH_2$, OCH_2CF_3 , OCH_2CF_2H , OCH_2CFH_2 , OCF_2CF_2H , OCF_2CFH_2 , C_3F_7 oder OC_3F_7 , insbesondere CF_3 , OCF_3 , CF_2H , OCF_2H , C_2F_5 , OC_2F_5 , $CFHCF_3$, $CFHCF_2H$, $CFHCFH_2$, CF_2CF_2H , CF_2CFH_2 , $OCFHCF_3$, $OCFHCF_2H$, $OCFHCFH_2$, OCF_2CF_2H , OCF_2CFH_2 , C_3F_7 oder OC_3F_7 , besonders bevorzugt OCF_3 oder OCF_2H .

Der Ausdruck "Alkyl" umfaßt geradkettige und verzweigte Alkylgruppen mit 1-7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl und Heptyl. Gruppen mit 2-5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

Der Ausdruck "Alkenyl" umfaßt geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen mit 2-7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen. Besonders bevorzugte Alkenylgruppen sind C_2 - C_7 -1E-Alkenyl, C_4 - C_7 -3E-Alkenyl, C_5 - C_7 -4-Alkenyl, C_6 - C_7 -5-Alkenyl und C_7 -6-Alkenyl, insbesondere

C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl, und C₅-C₇-4-Alkenyl. Beispiele bevorzugter Alkenylgruppen sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4E-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl und dergleichen. Gruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

Der Ausdruck "Fluoralkyl" umfaßt vorzugsweise geradkettige Gruppen mit endständigem Fluor, d.h. Fluormethyl, 2-Fluorethyl, 3-Fluorpropyl, 4-Fluorbutyl, 5-Fluorpentyl, 6-Fluorhexyl und 7-Fluorheptyl. Andere Positionen des Fluors sind jedoch nicht ausgeschlossen.

Der Ausdruck "Oxaalkyl" umfaßt vorzugsweise geradkettige Reste der Formel C_nH_{2n+1}-O-(CH₂)_m, worin n und m jeweils unabhängig voneinander 1 bis 6 bedeuten. Vorzugsweise ist n = 1 und m 1 bis 6.

Halogen bedeutet vorzugsweise F oder Cl, insbesondere F.

Falls einer der oben genannten Reste einen Alkylrest und/oder einen Alkoxyrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Methoxy, Octoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecoxy, Dodecoxy, Tridecoxy oder Tetradecoxy.

Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

Falls einer der oben genannten Reste einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH₂-Gruppe durch -CH=CH- ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome.

Er bedeutet demnach besonders Vinyl, Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

Falls einer der oben genannten Reste einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH₂-Gruppe durch -O- und eine durch -CO- ersetzt ist, so sind diese bevorzugt benachbart. Somit beinhalten diese eine Acyloxygruppe -CO-O- oder eine Oxycarbonylgruppe -O-CO-. Vorzugsweise sind diese geradkettig und haben 2 bis 6 C-Atome.

Sie bedeuten demnach besonders Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetyloxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetyloxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl, 4-(Methoxycarbonyl)-butyl.

Falls einer der oben genannten Reste einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH₂-Gruppe durch unsubstituiertes oder substituiertes -CH=CH- und eine benachbarte CH₂-Gruppe durch CO oder CO-O oder O-CO ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis 13 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Acryloyloxymethyl, 2-Acryloyloxyethyl, 3-Acryloyloxypropyl, 4-Acryloyloxybutyl, 5-Acryloyloxypropyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 9-Acryloyloxynonyl, 10-Acryloyloxydecyl, Methacryloyloxymethyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 3-Methacryloyloxypropyl, 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Methacryloyloxypropyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Methacryloyloxyheptyl, 8-Methacryloyloxyoctyl, 9-Methacryloyloxynonyl.

Falls einer der oben genannten Reste einen einfach durch CN oder CF₃ substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig. Die Substitution durch CN oder CF₃ ist in beliebiger Position.

5

Falls einer der oben genannten Reste einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und Halogen ist vorzugsweise F oder Cl. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen vorzugsweise F. Die resultierenden

10 Reste schließen auch perfluorierte Reste ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor- oder Chlorsubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise jedoch in ω -Position.

15

Verbindungen mit verzweigten Flügelgruppen können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein. Sie können aber insbesondere als chirale Dotierstoffe geeignet sein, wenn sie optisch aktiv sind.

20

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy.

25

30

Falls einer der oben genannten Reste einen Alkylrest darstellt, in dem zwei oder mehr CH₂-Gruppen durch -O- und/oder -CO-O- ersetzt sind, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er verzweigt und hat 3 bis 12 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Bis-carboxymethyl, 2,2-Bis-carboxy-ethyl, 3,3-Bis-carboxy-propyl, 4,4-Bis-carboxy-butyl, 5,5-Bis-carboxy-pentyl, 6,6-Bis-carboxy-hexyl, 7,7-Bis-carboxy-heptyl, 8,8-Bis-carboxy-octyl, 9,9-Bis-carboxy-nonyl, 10,10-Bis-carboxy-decyl, Bis-(methoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(methoxycarbonyl)-ethyl,

35 3,3-Bis-(methoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(methoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(methoxycarbonyl)-pentyl, 6,6-Bis-(methoxycarbonyl)-hexyl,

7,7-Bis-(methoxycarbonyl)-heptyl, 8,8-Bis-(methoxycarbonyl)-octyl, Bis-(ethoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(ethoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(ethoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(ethoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(ethoxycarbonyl)-hexyl.

5

Gegenstand der Erfindung sind auch elektrooptische Anzeigen enthaltend erfindungsgemäße FK-Medien, insbesondere SSCT- und PSCT-Anzeigen mit zwei planparallelen Trägerplatten, die mit einer Umrandung eine Zelle bilden, und einer in der Zelle befindlichen cholesterischen

10

Flüssigkristallmischung.

Der Aufbau von bistabilen SSCT- und PSCT-Zellen ist beispielsweise in WO 92/19695, WO 93/23496, US 5,453,863 or US 5,493,430 beschrieben.

15

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen CFK-Medien für elektrooptische Zwecke.

20

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen eine bedeutende Erweiterung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes. So übertreffen die erzielbaren Kombinationen aus Reflektionswellenlänge, Doppelbrechung, Klärpunkt, Viskosität, thermischer und UV-Stabilität und dielektrischer Anisotropie bei weitem bisherige Materialien aus dem Stand der Technik und machen die erfindungsgemäßen Medien besonders

25

geeignet für einen Einsatz in CFK-Anzeigen.

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen es bei Beibehaltung der cholesterischen Phase bis -20 °C und bevorzugt bis -30 °C, besonders bevorzugt bis -40 °C, Klärpunkte oberhalb 70 °C, vorzugsweise oberhalb 90 °C, besonders bevorzugt oberhalb 110 °C, gleichzeitig dielektrische Anisotropiewerte $\Delta\epsilon \geq 5$, vorzugsweise ≥ 10 , Doppelbrechungswerte zwischen 0,15 und 0,3, vorzugsweise zwischen 0,17 und 0,26, und niedrige Werte für die Viskosität und den spezifischen Widerstand zu erreichen, wodurch hervorragende CFK-Anzeigen erzielt werden können. Insbesondere sind die Mischungen durch kleine

30

35

Operationsspannungen gekennzeichnet.

5 Es versteht sich, daß durch geeignete Wahl der Komponenten der erfindungsgemäßen Mischungen auch höhere Klärpunkte (z.B. oberhalb 120 °C) bei höheren Schwellenspannungen oder niedrigere Klärpunkte bei niedrigeren Schwellenspannungen unter Erhalt der anderen vorteilhaften Eigenschaften realisiert werden können. Ebenso können bei entsprechend wenig erhöhten Viskositäten Mischungen mit größerem $\Delta\epsilon$ und somit geringeren Schwellen erhalten werden.

10 Der cholesterische Phasenbereich ist vorzugsweise mindestens 90° C, insbesondere mindestens 100° C. Vorzugsweise erstreckt sich dieser Bereich mindestens von -20° bis +80° C.

15 Auch die UV-Stabilität der erfindungsgemäßen Mischungen ist erheblich besser, d. h. sie zeigen eine deutlich kleinere Änderung der Reflektionswellenlänge und Operationsspannung unter UV-Belastung.

20 Die einzelnen Verbindungen der nachfolgenden Formeln und deren Unterformeln, die in den erfindungsgemäßen Medien verwendet werden können, sind entweder bekannt, oder sie können analog zu den bekannten Verbindungen hergestellt werden.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen enthalten die Mischungen

- 25
- eine oder mehrere Verbindungen der Formeln Ia, Ib und/oder Ic, insbesondere solche, worin L^1 und/oder L^2 F bedeuten,
 - 1 bis 9, insbesondere 1 bis 6 Verbindungen der Formel I,
- 30
- 7% bis 80%, insbesondere 40% bis 70 % einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I,
 - eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIa und/oder IIb, insbesondere solche, worin L^1 , L^2 und L^4 H bedeuten,

35

- 0% bis 90 %, insbesondere 0% bis 70 %, besonders bevorzugt 2 bis 55 % einer oder mehrerer Verbindungen der Formel II,
- 5 - 5 bis 40 % einer oder mehrere Verbindungen der Formel I und 30 bis 65 % einer oder mehrerer Verbindungen der Formel II,
- eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIIa, IIIb und/oder IIIc,
- 10 - 5% bis 80%, insbesondere 15% bis 60% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel III,
- eine oder mehrere Verbindungen der Formel IV25 und/oder IV27, wobei L in Formel IV 25 H oder F, besonders bevorzugt F bedeutet. Der Anteil dieser Verbindungen in den Flüssigkristallmischungen liegt
15 vorzugsweise bei 0% bis 50 %, insbesondere bei 5% bis 15 %,
- eine oder mehrere Alkenylverbindungen der Formel V1 und/oder V2, vorzugsweise der Formeln V1e, V1f und V2a, insbesondere solche, worin R^{3a} H bedeutet. Der Anteil dieser Verbindungen in den Flüssigkristallmischungen liegt vorzugsweise bei 0% bis 50 %, insbesondere bei 5% bis 25 %,
20
- eine oder mehrere Verbindungen der Formel VI1 und/oder VI2, vorzugsweise der Formeln VI1a und VI2b, insbesondere solche, worin R⁵ Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen bedeutet. Der Anteil dieser Verbindungen in den Flüssigkristallmischungen liegt vorzugsweise bei 5% bis 50 %, insbesondere bei 10% bis 40 %,
25
- insgesamt 15 bis 80 % an Verbindungen der Formeln II, III, IV, V1, V2, VI1 und VI2,
30
- einen oder mehrere Dotierstoffe ausgewählt aus den Formeln VII, VIII und IX,
- 35 - einen oder mehrere Dotierstoffe ausgewählt aus den Formeln X und XI,

- einen oder mehrere Dotierstoffe ausgewählt aus den Formeln XII, XIII, XIV, XV und XVI,
- 5 - nicht mehr als einen Dotierstoff, vorzugsweise ausgewählt aus den Formeln XII, XIII, XIV, XV und XVI,
- 10 % oder weniger, insbesondere 0.01 bis 7 % der optisch aktiven Komponente,
- 10 - eine nematische Komponente, die im wesentlichen aus Verbindungen ausgewählt aus den Formeln I bis VI2 besteht.

15 Durch geeignete Wahl der terminalen Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , X^0 und Q-Y in den Verbindungen der Formeln I bis VI2 können die Ansprechzeiten, die Schwellenspannung und weitere Eigenschaften in gewünschter Weise modifiziert werden. Beispielsweise führen 1E-Alkenylreste, 3E-Alkenylreste, 2E-Alkenyloxyreste und dergleichen in der Regel zu kürzeren Ansprechzeiten, verbesserten nematischen Tendenzen und einem höheren Verhältnis der elastischen Konstanten K_3 (bend) und K_1 (splay) im Vergleich zu Alkyl- bzw. Alkoxyresten. 4-Alkenylreste, 20 3-Alkenylreste und dergleichen ergeben im allgemeinen tiefere Schwellenspannungen und kleinere Werte von K_3/K_1 im Vergleich zu Alkyl- und Alkoxyresten.

25 Bei den Brückengliedern Z^1 , Z^2 und Z^3 führt eine $-CH_2CH_2-$ Gruppe im Allgemeinen zu höheren Werten von K_3/K_1 im Vergleich zu einer einfachen Kovalenzbindung. Höhere Werte von K_3/K_1 ermöglichen z.B. eine kürzere Reflektionswellenlänge ohne Veränderung der Dotierstoffkonzentration aufgrund der höheren HTP.

30 Das optimale Mengenverhältnis der Verbindungen der Formeln I bis VI2 hängt weitgehend von den gewünschten Eigenschaften, von der Wahl der Komponenten der Formeln I bis VI2 und von der Wahl weiterer gegebenenfalls vorhandener Komponenten ab. Geeignete Mengenverhältnisse innerhalb des oben angegebenen Bereichs können 35 von Fall zu Fall leicht ermittelt werden.

Die Gesamtmenge an Verbindungen der Formeln I bis VI2 in den erfindungsgemäßen Gemischen ist nicht kritisch. Die Gemische können daher eine oder mehrere weitere Komponenten enthalten zwecks Optimierung verschiedener Eigenschaften. Der beobachtete Effekt auf die Ansprechzeiten und die Schwellenspannung ist jedoch in der Regel umso größer je höher die Gesamtkonzentration an Verbindungen der Formeln I bis VI2 ist.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Flüssigkristallmischungen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel wird die gewünschte Menge der in geringerer Menge verwendeten Komponenten in der den Hauptbestandteil ausmachenden Komponenten gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Es ist auch möglich, Lösungen der Komponenten in einem organischen Lösungsmittel, z.B. in Aceton, Chloroform oder Methanol, zu mischen und das Lösungsmittel nach Durchmischung wieder zu entfernen, beispielsweise durch Destillation.

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen können auch weitere Zusätze wie beispielsweise einen oder mehrere Stabilisatoren oder Antioxidantien enthalten.

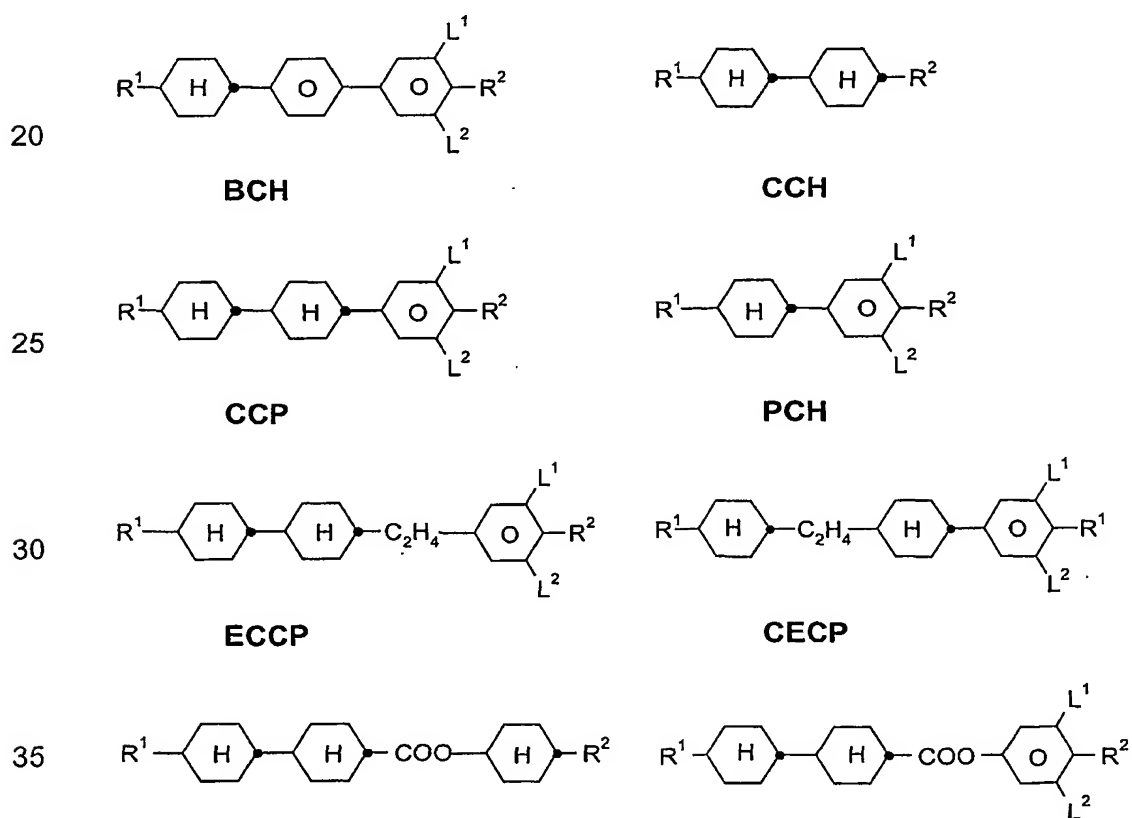
In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste C_nH_{2n+1} und C_mH_{2m+1} sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten R^1 , R^2 , L^1 , L^2 und L^3 .

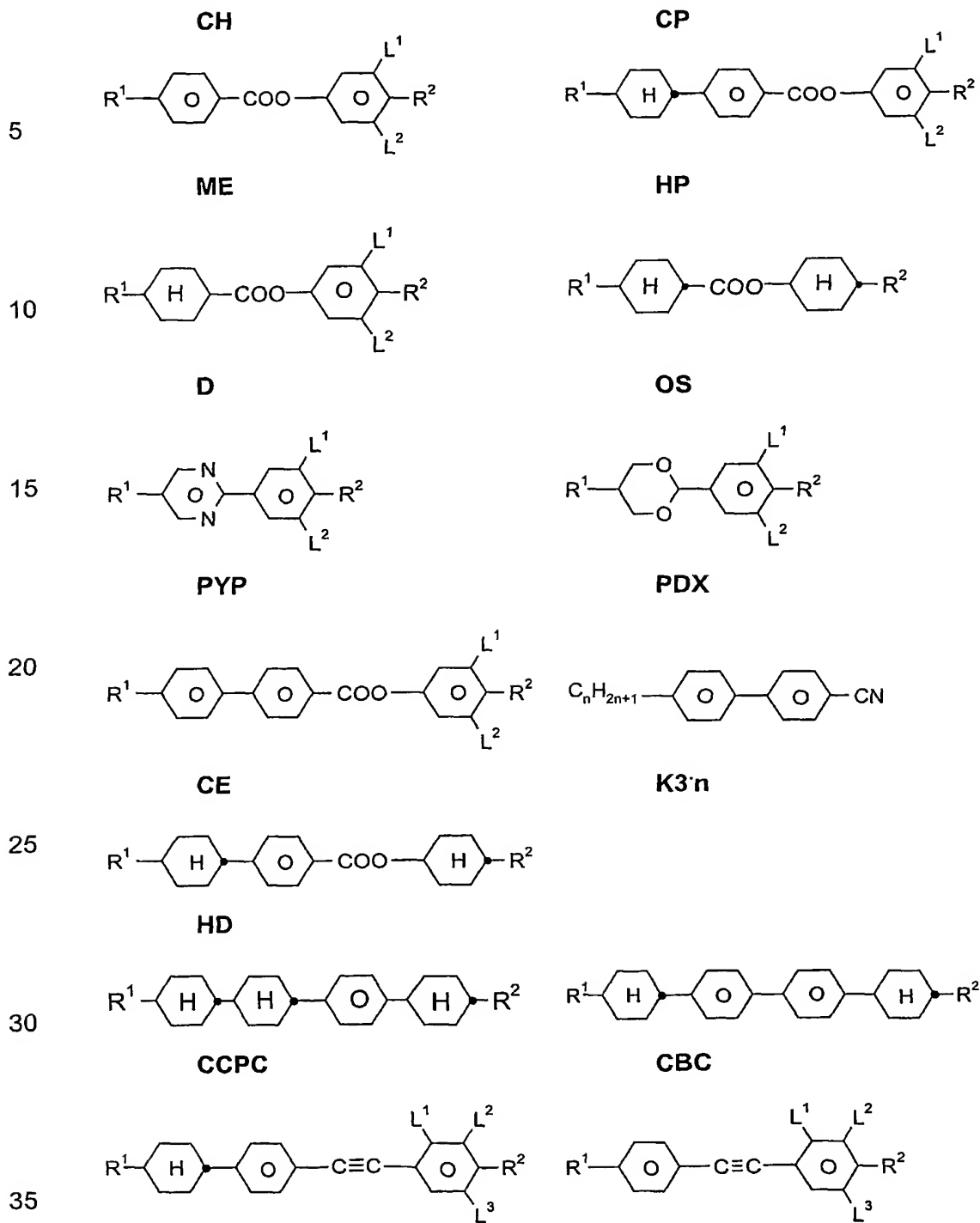
Code für R^1 , R^2 , L^1 , L^2 , L^3		R^2	L^1	L^2	L^3
nm	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H	H
nOm	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H	H
nO.m	C_nH_{2n+1}	OC_mH_{2m+1}	H	H	H

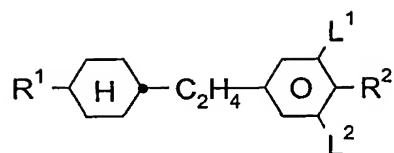
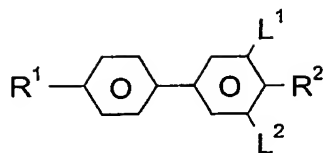
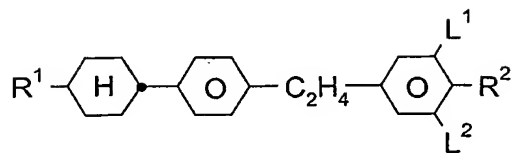
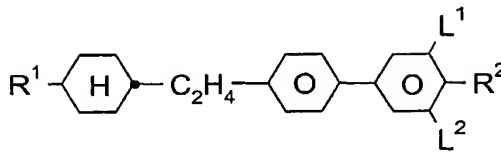
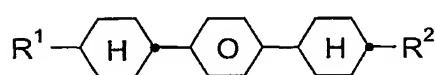
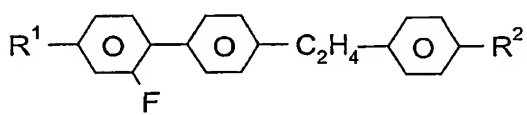
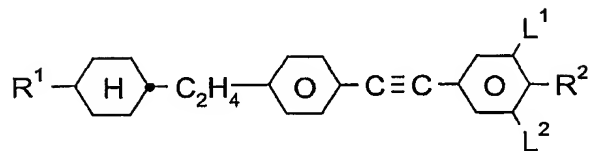
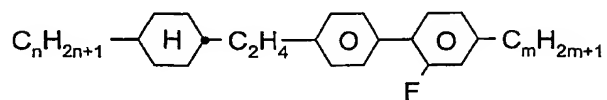
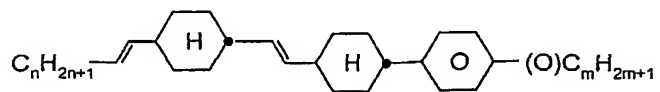
5	n	C_nH_{2n+1}	CN	H	H	H
	nN.F	C_nH_{2n+1}	CN	H	H	F
	nN.F.F	C_nH_{2n+1}	CN	H	F	F
	nF	C_nH_{2n+1}	F	H	H	H
	nOF	OC_nH_{2n+1}	F	H	H	H
	nF.F	C_nH_{2n+1}	F	H	H	F
	nmF	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	F	H	H
10	nOCF ₃ / nOT	C_nH_{2n+1}	OCF ₃	H	H	H
	n-Vm	C_nH_{2n+1}	$-CH=CH-C_mH_{2m+1}$	H	H	H
	nV-Vm	$C_nH_{2n+1}-CH=CH-$	$-CH=CH-C_mH_{2m+1}$	H	H	H

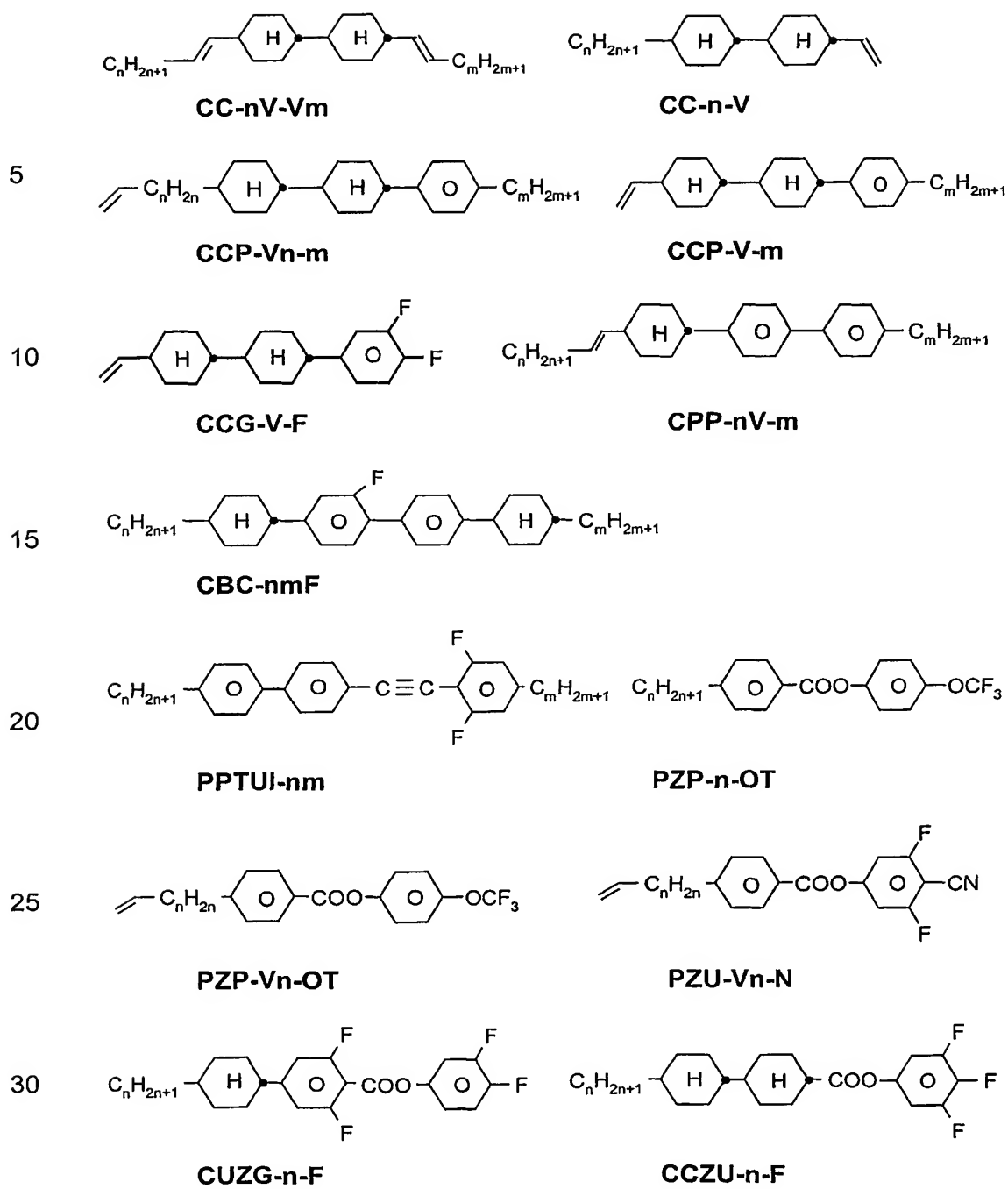
Bevorzugte Mischungskomponenten finden sich in den Tabellen A, B und C.

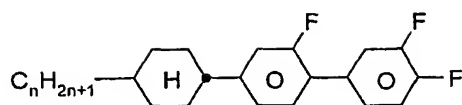
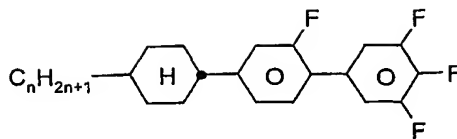
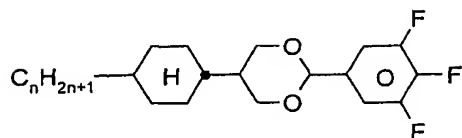
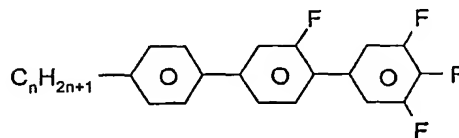
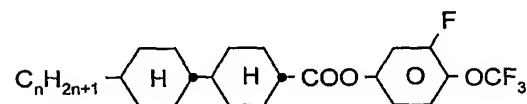
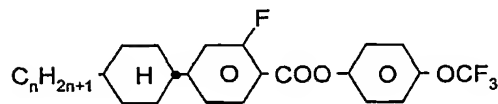
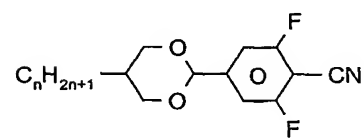
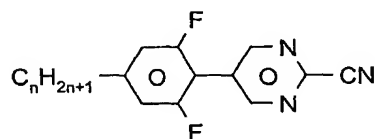
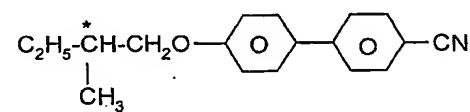
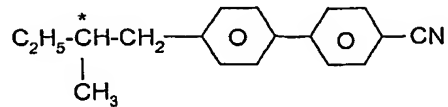
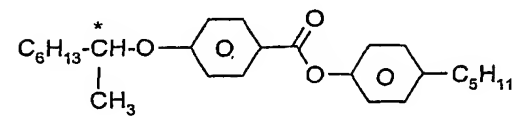
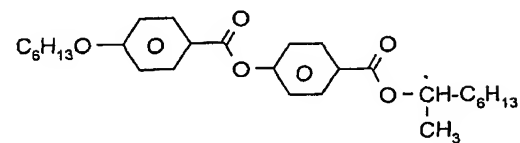
15 **Tabelle A:** ($L^1, L^2, L^3 = H$ oder F)

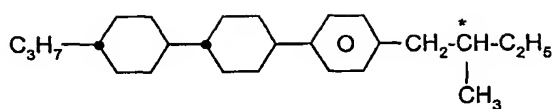
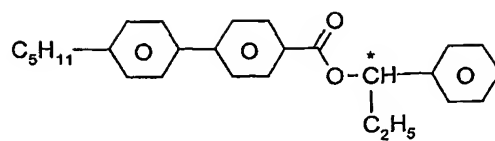
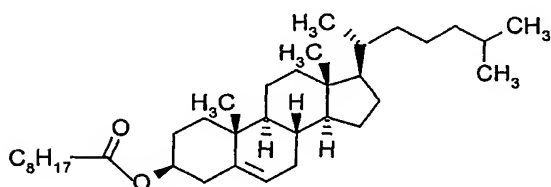
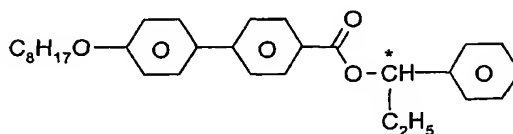
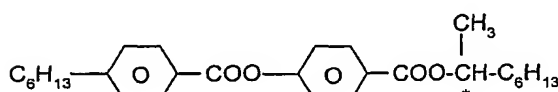
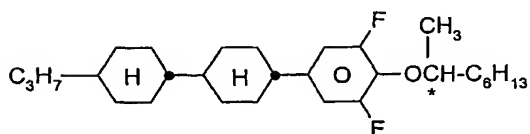
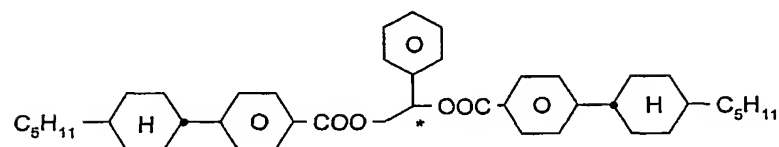
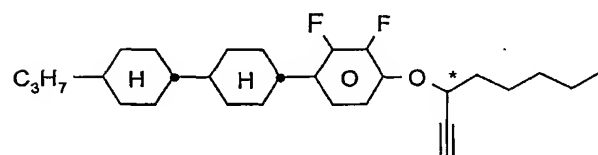




CPTP**PTP****EPCH****B****EBCH****BECH****CPC****FET-nF****CEPT****Tabelle B:****Inm****CVCP-nV-(O)m**

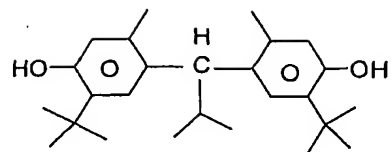
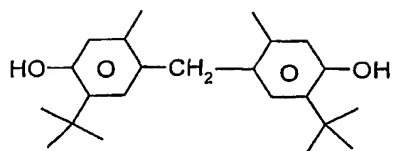


**CGG-n-F****CGU-n-F****CDU-n-F****PGU-n-F****CCZG-n-OT****CGZP-n-OT****DU-n-N****UM-n-N****Tabelle C (Dotierstoffe):****C 15****CB 15****CM 21****CM 33**

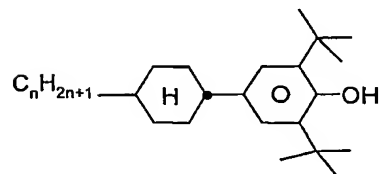
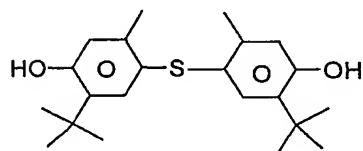
**CM 44****CM 45****CN****CM 47****R/S 811****R/S 2011****R/S 1011****R/S 3011****Tabelle D**

Geeignete Stabilisatoren und Antioxidantien für flüssigkristalline Mischungen sind nachfolgend genannt (n = 0 - 10, endständige Methylgruppen sind nicht gezeigt):

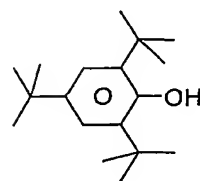
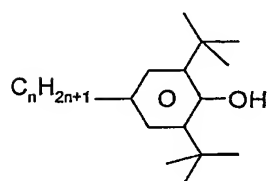
5



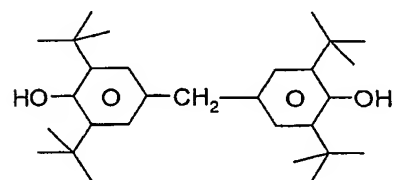
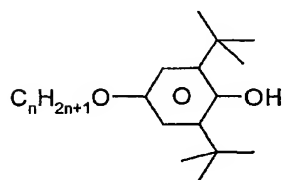
10



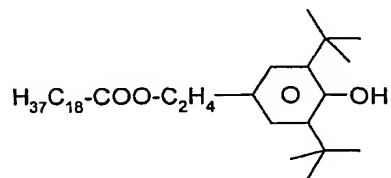
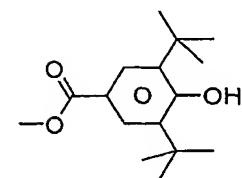
15



20



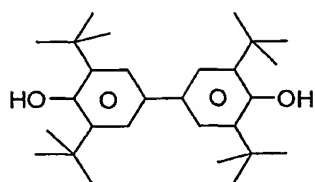
25



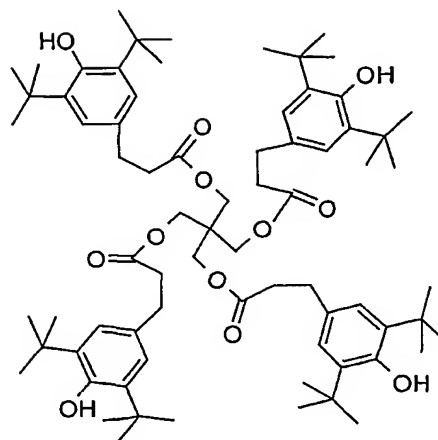
30

35

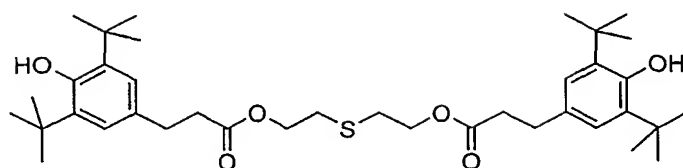
5



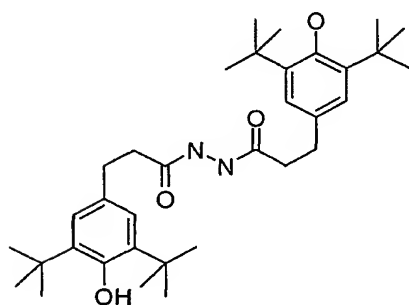
10



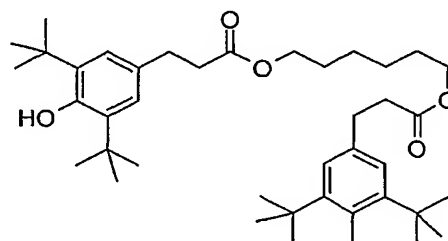
15



20



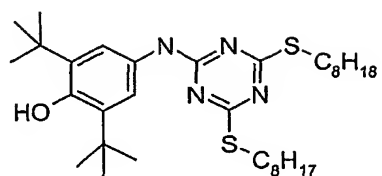
25



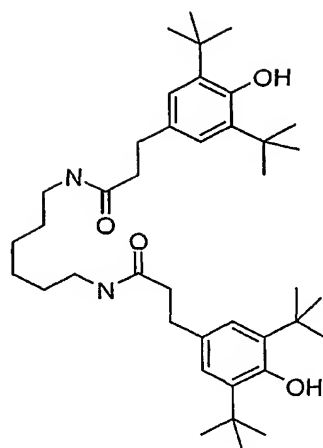
30

35

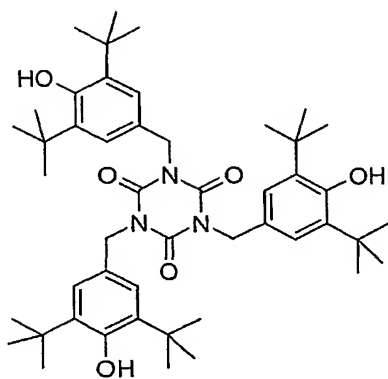
5



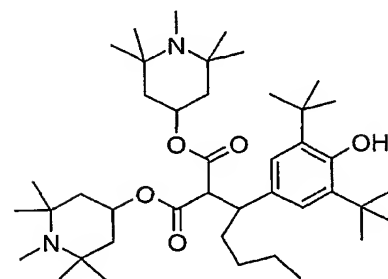
10



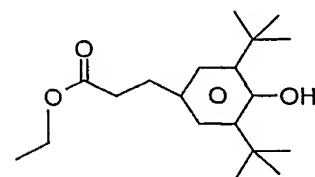
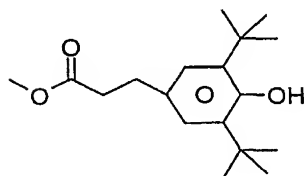
15



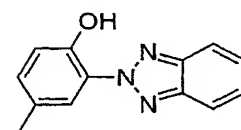
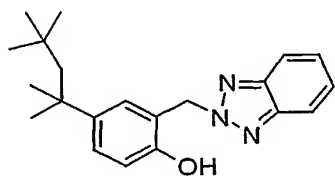
20



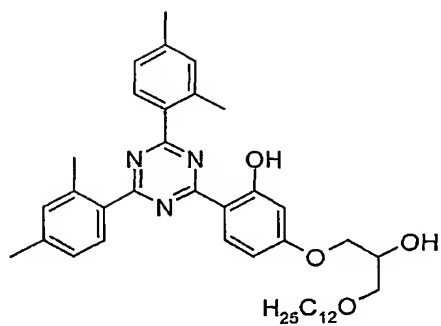
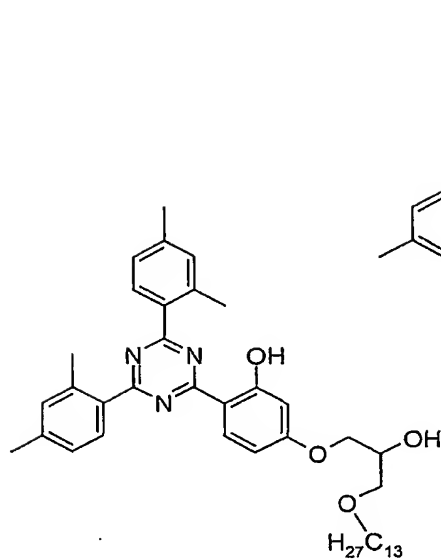
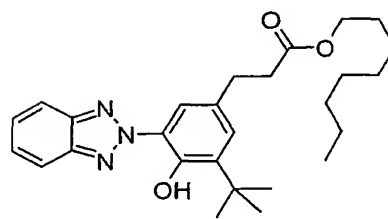
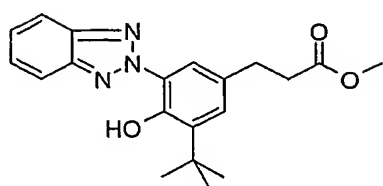
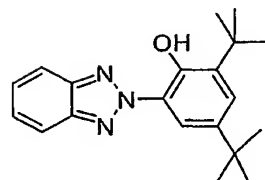
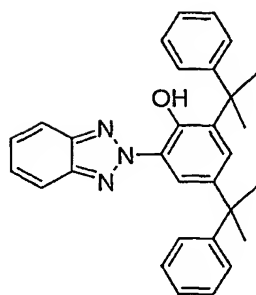
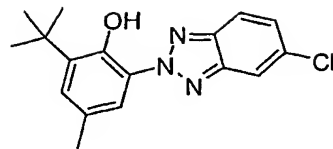
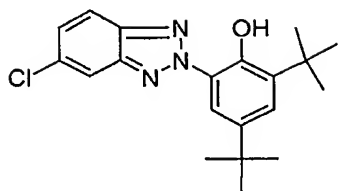
25

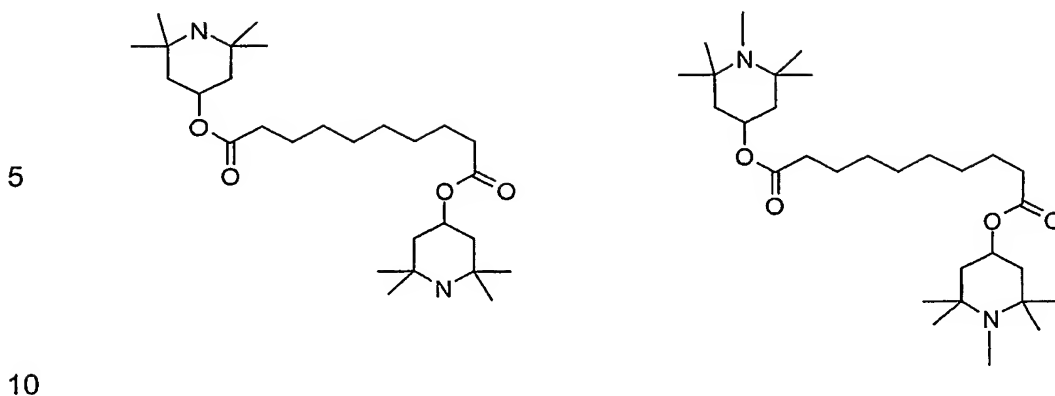


30



35





Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen.

- 15 Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt, Kp. = Klärpunkt. Ferner bedeuten K = kristalliner Zustand, S = smektische Phase, N = nematische Phase, Ch = cholesterische Phase und I = isotrope Phase. Die Angaben zwischen diesen Symbolen stellen
- 20 die Übergangstemperaturen dar.

Ferner werden folgende Abkürzungen verwendet

- 25 Δn optische Anisotropie bei 589 nm und 20 °C
 n_e außerordentlicher Brechungsindex bei 589 nm und 20 °C
 $\Delta \epsilon$ dielektrische Anisotropie bei 20 °C
 $\epsilon_{||}$ Dielektrizitätskonstante parallel zu den Moleküllängsachsen
 γ_1 Rotationsviskosität [mPa · sec], soweit nicht anders angegeben bei 20 °C
 λ Reflektionswellenlänge [nm], soweit nicht anders angegeben bei 20 °C
 30 $\Delta \lambda$ maximale Schwankung der Reflektionswellenlänge [nm] im angegebenen Temperaturbereich, soweit nicht anders angegeben zwischen -20 und +70 °C

- 35 Das Verdrillungsvermögen HTP (engl. "helical twisting power") einer chiralen Verbindung, die in einer flüssigkristallinen Mischung eine helikal verdrillte Überstruktur erzeugt, ist gegeben durch die Gleichung $HTP =$

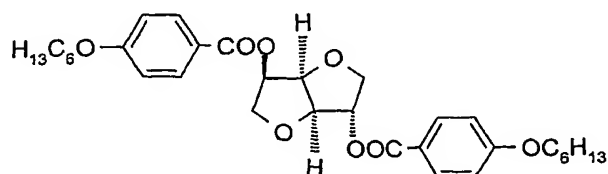
$(p \cdot c)^{-1}$ [μm^{-1}]. Darin bedeutet p die Helixganhöhe der helikal verdrillten Phase in μm und c die Konzentration der chiralen Verbindung (ein Wert von 0,01 für c entspricht beispielsweise einer Konzentration von 1 Gew.%).
 Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich vor- und nachstehende
 5 HTP-Werte auf eine Temperatur von 20 °C und die kommerziell erhältliche neutrale nematische TN-host-Mischung MLC-6260 (Merck KGaA, Darmstadt).

Beispiel 1

Eine cholesterische Mischung enthält 94.52 % einer nematischen Komponente A bestehend aus

15	K6	8.0 %	Kp.	98.4
	K9	9.0 %	Δn	0.1786
	ME3N.F	10.0 %	n_e	1.6836
	ME4N.F	10.0 %	$\Delta \epsilon$	+31.1
	BCH-5	10.0 %	$\epsilon_{ }$	38.3
20	HP-3N.F	7.0 %	γ_1	373
	HP-4N.F	5.0 %		
	HP-5N.F	5.0 %		
	CBC-33	2.0 %		
	CBC-33F	3.0 %		
25	CBC-53	3.0 %		
	CBC-55F	3.0 %		
	CC-5-V	13.0 %		
	ME2N.F	8.0 %		
	ME5N.F	4.0 %		

und 5.48 % einer chiralen Verbindung der Formel

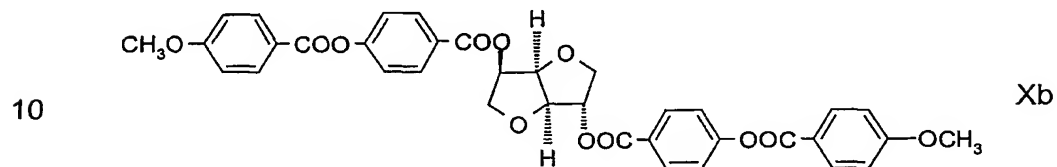


Xa

und besitzt ein λ von 499 nm und $\Delta\lambda$ von 77 nm.

Beispiel 2

- 5 Eine cholesterische Mischung enthält 96.26 % der nematischen Komponente A und 3.74 % einer chiralen Verbindung der Formel

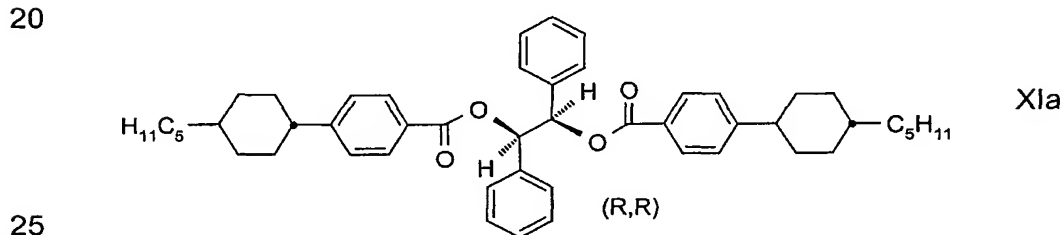


und besitzt ein λ von 545 nm und $\Delta\lambda$ von 9 nm.

15

Beispiel 3

- 20 Eine cholesterische Mischung enthält 94.05 % der nematischen Komponente A und 5.95 % einer chiralen Verbindung der Formel

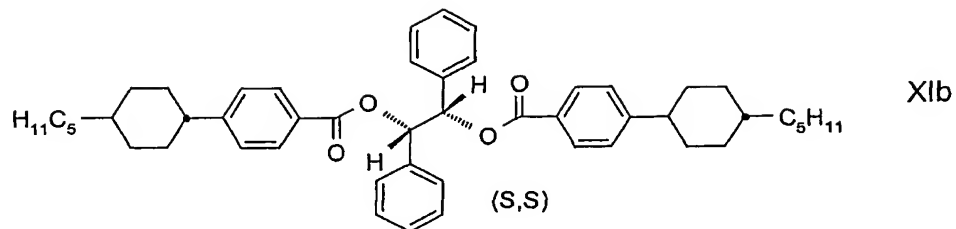


und besitzt ein λ von 512 nm und $\Delta\lambda$ von 84 nm.

30

Beispiel 4

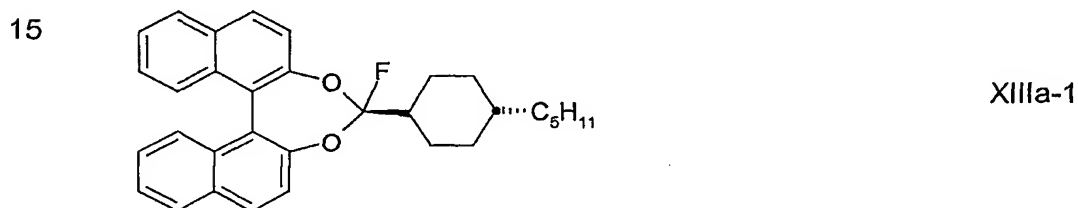
- 35 Eine cholesterische Mischung enthält 94.04 % der nematischen Komponente A und 5.96 % einer chiralen Verbindung der Formel



und besitzt ein λ von 512 nm und $\Delta\lambda$ von 86 nm.

10 Beispiel 5

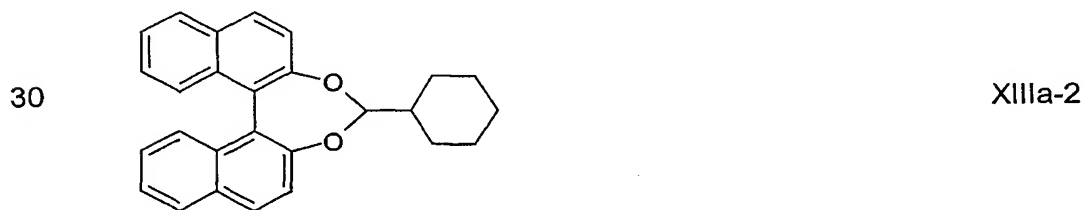
Eine cholesterische Mischung enthält 96 % der nematischen Komponente A und 4 % einer chiralen Verbindung der Formel



20 und besitzt ein λ von 479 nm und $\Delta\lambda$ von 29 nm.

Beispiel 6

25 Eine cholesterische Mischung enthält 96 % der nematischen Komponente A und 4 % einer chiralen Verbindung der Formel

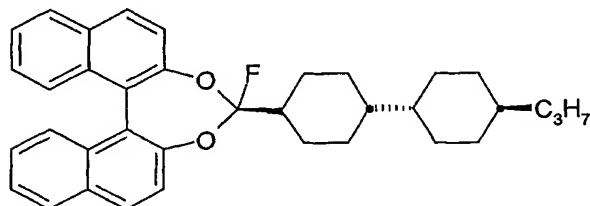


35 und besitzt ein λ von 494 nm und $\Delta\lambda$ von 85 nm.

Beispiel 7

Eine cholesterische Mischung enthält 96.6 % der nematischen Komponente A und 3.4 % einer chiralen Verbindung der Formel

5



XIIIb-1

10

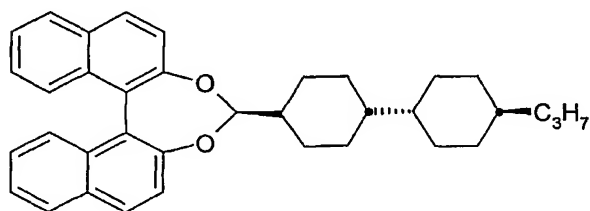
und besitzt ein λ von 506 nm und $\Delta\lambda$ von 13 nm.

Beispiel 8

15

Eine cholesterische Mischung enthält 97.24 % der nematischen Komponente A und 2.76% einer chiralen Verbindung der Formel

20



XIIIb-2

25

und besitzt ein λ von 536 nm und $\Delta\lambda$ von 25 nm.

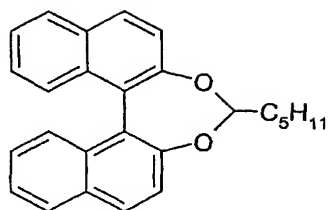
Beispiel 9

30

Eine cholesterische Mischung enthält 95.88 % der nematischen Komponente A und 4.12 % einer chiralen Verbindung der Formel

35

5



XIIIq-1

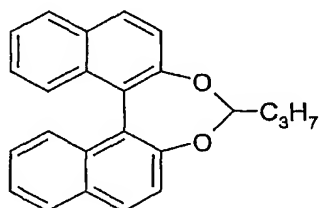
und besitzt ein λ von 509 nm und $\Delta\lambda$ von 63 nm.

10

Beispiel 10

Eine cholesterische Mischung enthält 96 % der nematischen Komponente A und 4 % einer chiralen Verbindung der Formel

15



XIIIq-2

20

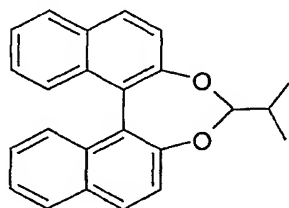
und besitzt ein λ von 507 nm und $\Delta\lambda$ von 63 nm.

Beispiel 11

25

Eine cholesterische Mischung enthält 96 % der nematischen Komponente A und 4 % einer chiralen Verbindung der Formel

30



XIIIq-3

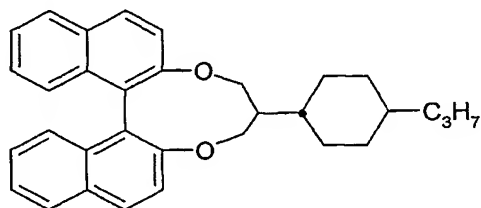
35

und besitzt ein λ von 575 nm und $\Delta\lambda$ von 97 nm.

Beispiel 12

Eine cholesterische Mischung enthält 97.5 % der nematischen Komponente A und 2.5 % einer chiralen Verbindung der Formel

5



XIIb-1

10

und besitzt ein λ von 518 nm und $\Delta\lambda$ von 31 nm.

Beispiel 13

15

Eine cholesterische Mischung enthält 96 % einer nematischen Komponente B bestehend aus

20	PCH-2	6.0 %	Kp.	87.5
	PCH-3	18.0 %	Δn	0.2417
	ME2N.F	2.0 %	n_e	1.7552
	ME3N.F	3.0 %	$\Delta\epsilon$	+18.8
	ME4N.F	8.0 %	$\epsilon_{ }$	24.3
25	ME5N.F	8.0 %	γ_1	211
	PCH-302	4.0 %		
	PPTUI-3-2	20.0 %		
	PPTUI-3-4	31.0 %		

und 4 % der chiralen Verbindung der Formel XIIIa-1 und besitzt ein λ von 544 nm und $\Delta\lambda$ von 22 nm.

30

Beispiel 14

Eine cholesterische Mischung enthält 96 % der nematischen Komponente B und 4 % der chiralen Verbindung der Formel XIIIa-2 und besitzt ein λ von 577 nm und $\Delta\lambda$ von 64 nm.

35

Beispiel 15

5 Eine cholesterische Mischung enthält 96.2 % der nematischen Komponente B und 3.8 % der chiralen Verbindung der Formel XIIIb-1 und besitzt ein λ von 520 nm und $\Delta\lambda$ von 38 nm.

Beispiel 16

10 Eine cholesterische Mischung enthält 97.01 % der nematischen Komponente B und 2.99 % der chiralen Verbindung der Formel XIIIb-2 und besitzt ein λ von 557 nm und $\Delta\lambda$ von 47 nm.

Beispiel 17

15 Eine cholesterische Mischung enthält 94.57 % der nematischen Komponente B und 5.43 % der chiralen Verbindung der Formel XIIIq-1 und besitzt ein λ von 470 nm und $\Delta\lambda$ von 48 nm.

Beispiel 18

20 Eine cholesterische Mischung enthält 97.5 % der nematischen Komponente B und 2.5 % der chiralen Verbindung der Formel XIIb-1 und besitzt ein λ von 613 nm und $\Delta\lambda$ von 22 nm.

25 Beispiel 19

Eine cholesterische Mischung enthält 95.9 % einer nematischen Komponente C bestehend aus

30	HP-3N.F	5.0 %	Kp.	113.0
	HP-4N.F	5.0 %	Δn	0.2555
	ME2N.F	7.0 %	n_e	1.7676
	ME3N.F	8.0 %	$\Delta\epsilon$	+43.7
	ME4N.F	12.0 %	$\epsilon_{ }$	50.6
35	ME5N.F	12.0 %		
	PCH-302	2.0 %		

PPTUI-3-2	20.0 %
PPTUI-3-4	24.0 %
CCPC-33	3.0 %
CCPC-34	2.0 %

5

und 4.1 % der chiralen Verbindung der Formel XIIIa-1 und besitzt ein λ von 527 nm und $\Delta\lambda$ von 29 nm.

Beispiel 20

10

Eine cholesterische Mischung enthält 96 % der nematischen Komponente C und 4 % der chiralen Verbindung der Formel XIIIa-2 und besitzt ein λ von 569 nm und $\Delta\lambda$ von 25 nm.

15

Beispiel 21

Eine cholesterische Mischung enthält 96.9 % der nematischen Komponente C und 3.1 % der chiralen Verbindung der Formel XIIIb-2 und besitzt ein λ von 547 nm und $\Delta\lambda$ von 78 nm.

20

Beispiel 22

Eine cholesterische Mischung enthält 95.15 % der nematischen Komponente C und 4.85 % der chiralen Verbindung der Formel XIIIq-1 und besitzt ein λ von 523 nm und $\Delta\lambda$ von 11 nm.

25

Beispiel 23

Eine cholesterische Mischung enthält 97.5 % der nematischen Komponente C und 2.5 % der chiralen Verbindung der Formel XIIIb-1 und besitzt ein λ von 526 nm und $\Delta\lambda$ von 15 nm.

30

Beispiel 24

35 Eine cholesterische Mischung enthält 97,5 % einer nematischen Komponente D bestehend aus

	K6	12.0 %	Kp.	84.5
	K9	15.0 %	Δn	0.2095
	K12	19.0 %	n_e	1.7335
5	D-301	7.0 %	$\Delta \epsilon$	+15.5
	T15	5.0 %	$\epsilon_{ }$	20.9
	BCH-5	15.0 %		
	BCH-3F.F	8.0 %		
	BCH-5F.F	7.0 %		
10	BCH-32	5.0 %		

und 2,5 % einer chiralen Verbindung der Formel XIIb-1 und besitzt ein λ von 566 nm und $\Delta\lambda$ von 21 nm.

15

20

25

30

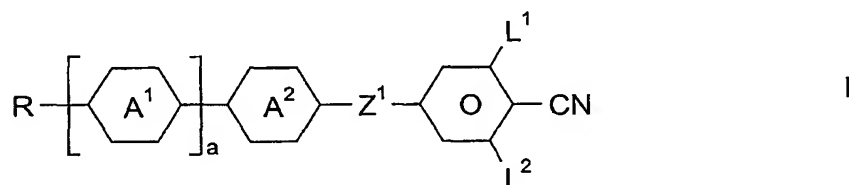
35

Patentansprüche

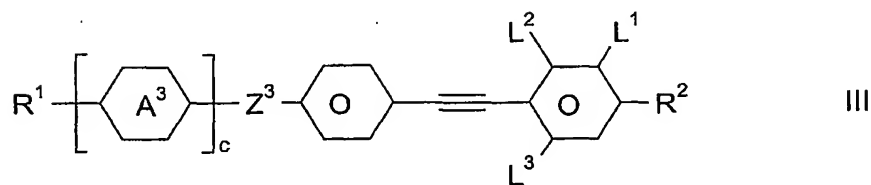
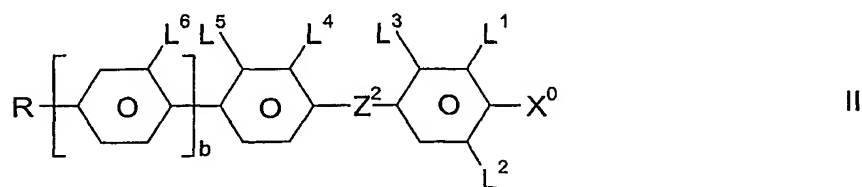
1. Flüssigkristallines Medium mit helikal verdrehter Struktur enthaltend
eine nematische Komponente und eine optisch aktive Komponente,
dadurch gekennzeichnet daß

die optisch aktive Komponente eine oder mehrere chirale
Verbindungen enthält, deren Verdrillungsvermögen und
Konzentration so gewählt sind, daß die Helixganghöhe des Mediums
 $\leq 1 \mu\text{m}$ ist, und


die nematische Komponente eine oder mehrere Verbindungen der
Formel I

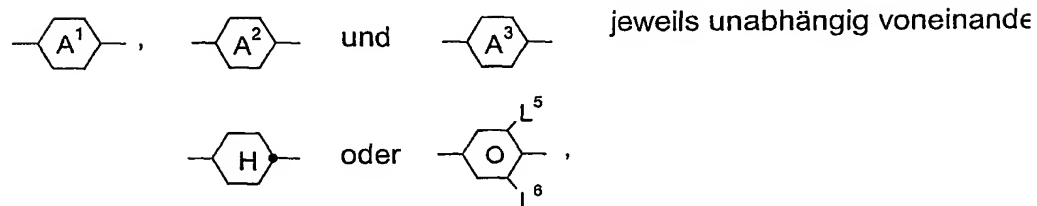


und eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den Formeln II
und III



enthält, worin

R, R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander H, einen
 unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF₃ oder
 einen mindestens einfach durch Halogen substituierten
 Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in
 diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen
 jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-,
, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder
 -C≡C- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt
 miteinander verknüpft sind,



L¹ bis L⁶ jeweils unabhängig voneinander H oder F,

Z¹ -COO-, falls einer der Reste A¹ und A² trans-1,4-Cyclohexylen bedeutet auch -CH₂CH₂- oder eine Einfachbindung,

Z² -CH₂CH₂- oder eine Einfachbindung,

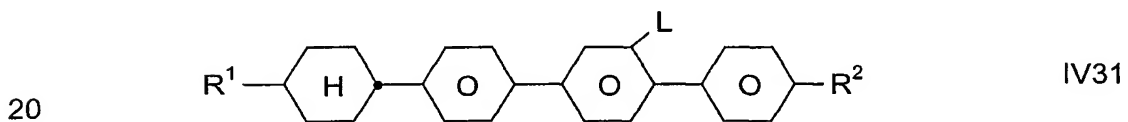
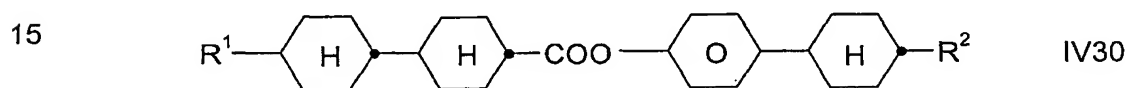
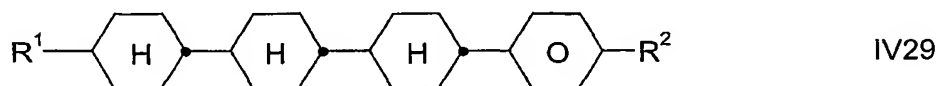
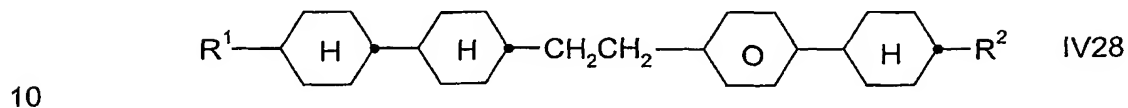
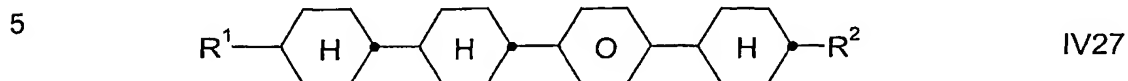
Z³ -COO-, -CH₂CH₂- oder eine Einfachbindung,

X F, Cl, CN, halogeniertes Alkyl, Alkenyl oder Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen, und

a, b und c jeweils unabhängig voneinander 0 oder 1

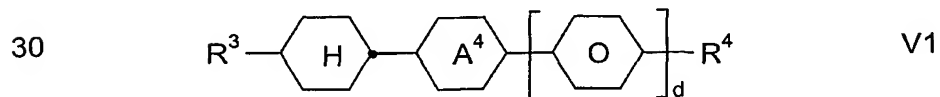
bedeuten.

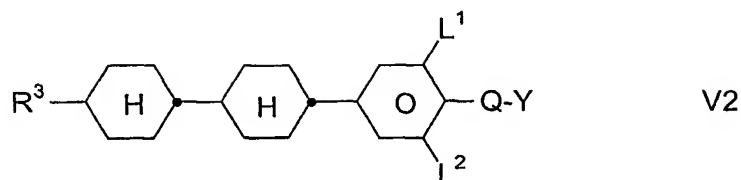
2. Medium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den folgenden Formeln enthält:



worin R^1 und R^2 die in Formel II angegebene Bedeutung haben und L H oder F bedeutet.

- 30 3. Medium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine oder mehrere Alkenylverbindungen ausgewählt aus den folgenden Formeln enthält:





5

worin

10

A^4 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen,

d 0 oder 1,

R^3 eine Alkenylgruppe mit 2 bis 7 C-Atomen,

15

R^4 eine Alkyl-, Alkoxy- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei auch ein oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -CH=CH-, -CO-, -OCO- oder -COO- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

20

Q CF_2 , OCF_2 , CFH, OCFH oder eine Einfachbindung,

Y F oder Cl, und

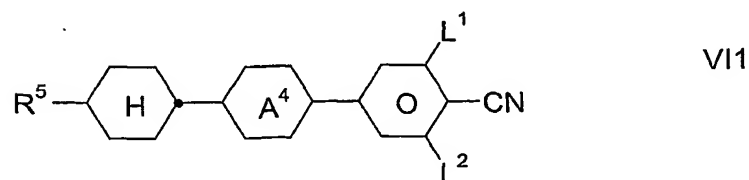
25

L^1 und L^2 jeweils unabhängig voneinander H oder F

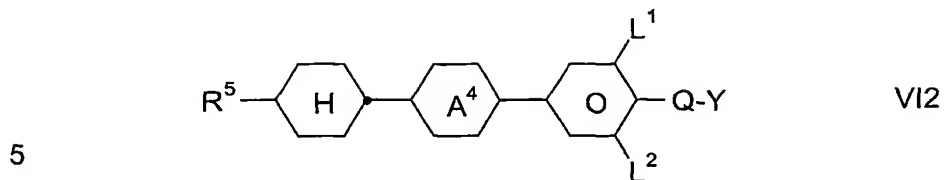
bedeuten.

30

4. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den folgenden Formeln enthält:



35



worin

- 10 A^4 1,4-Phenylen, welches auch in 3-und/oder 5-Position
fluoriert sein kann, oder trans-1,4-Cyclohexylen,
- 15 R^5 eine Alkyl-, Alkoxy- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 12 C-
Atomen, wobei auch ein oder zwei nicht benachbarte
CH₂-Gruppen durch -O-, -CH=CH-, -CO-, -OCO- oder -
COO- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt
miteinander verknüpft sind,
- 20 Q CF₂, OCF₂, CFH, OCFH oder eine Einfachbindung,
- 20 Y F oder Cl, und
- L^1 und L^2 jeweils unabhängig voneinander H oder F
- 25 bedeuten.
- 30 5. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, daß der Anteil an Verbindungen der Formel I im
Gesamtgemisch 7 bis 80 Gew.-% beträgt.
- 30 6. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch
gekennzeichnet, daß der Anteil an Verbindungen der Formeln II bis
VI2 im Gesamtgemisch 15 bis 80 Gew.-% beträgt.
- 35 7. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch
gekennzeichnet, daß der Anteil der optisch aktiven Komponente 0.01
bis 7 % beträgt.

- 5
8. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Reflektionswellenlänge im Bereich von 400 bis 800 nm aufweist.
9. Verwendung eines flüssigkristallinen Mediums nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 für elektrooptische Zwecke.
- 10
10. Elektrooptische Flüssigkristallanzeige enthaltend ein flüssigkristallines Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8.
11. Elektrooptische Flüssigkristallanzeige nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es eine cholesterische oder SSCT-Anzeige ist.

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/05388

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09K19/46 C09K19/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 731 155 A (CHISSO CORP) 11 September 1996 (1996-09-11)	1,3-10
Y	page 6 -page 11 page 15, line 17 - line 23 claims; examples	1-11
Y	EP 0 533 988 A (MERCK PATENT GMBH) 31 March 1993 (1993-03-31) page 4 -page 9; claims	1-10
Y	GB 2 328 207 A (MERCK PATENT GMBH) 17 February 1999 (1999-02-17) cited in the application claims 1-11	1,9-11
Y	DE 100 33 912 A (MERCK PATENT GMBH) 3 May 2001 (2001-05-03) claims	1,9-11
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 September 2002

Date of mailing of the international search report

25/09/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Serbetsoglou, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ternational Application No
PCT/EP 02/05388

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 700 982 A (CHISSO CORP) 13 March 1996 (1996-03-13) claims ----	1
X	EP 0 681 021 A (CHISSO CORP) 8 November 1995 (1995-11-08) page 4 -page 5; claims ----	1
X	EP 0 857 774 A (CHISSO CORP) 12 August 1998 (1998-08-12) cited in the application ----	1
A	page 16, line 55 -page 18, line 45; claims; example 7 ----	2
A	EP 0 309 774 A (HOFFMANN LA ROCHE ;NIOPIC MOSCOW RES & PROD ASS (SU)) 5 April 1989 (1989-04-05) claims ----	1
A	WO 95 04789 A (MERCK PATENT GMBH) 16 February 1995 (1995-02-16) claims ----	1,3,4
A	EP 0 781 827 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 2 July 1997 (1997-07-02) claims ----	1
P,A	WO 02 34740 A (MERCK PATENT GMBH) 2 May 2002 (2002-05-02) cited in the application claims; examples ----	1
P,A	WO 02 34739 A (MERCK PATENT GMBH) 2 May 2002 (2002-05-02) cited in the application claims; examples ----	1
A	WO 98 00428 A (MERCK PATENT GMBH) 8 January 1998 (1998-01-08) cited in the application claims; examples -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/05388

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0731155	A	11-09-1996	JP 8245961 A DE 69603760 D1 DE 69603760 T2 EP 0731155 A1	24-09-1996 23-09-1999 10-02-2000 11-09-1996
EP 0533988	A	31-03-1993	EP 0533988 A1 DE 59106097 D1 HK 124097 A	31-03-1993 31-08-1995 12-09-1997
GB 2328207	A	17-02-1999	DE 19834162 A1 JP 11302229 A US 2002076510 A1	18-02-1999 02-11-1999 20-06-2002
DE 10033912	A	03-05-2001	DE 10033912 A1 GB 2356399 A	03-05-2001 23-05-2001
EP 0700982	A	13-03-1996	JP 8073856 A DE 69516470 D1 DE 69516470 T2 EP 0700982 A1 US 5618466 A	19-03-1996 31-05-2000 23-11-2000 13-03-1996 08-04-1997
EP 0681021	A	08-11-1995	JP 7300585 A JP 7300582 A CN 1116648 A DE 69506773 D1 DE 69506773 T2 EP 0681021 A1 US 5560865 A	14-11-1995 14-11-1995 14-02-1996 04-02-1999 02-06-1999 08-11-1995 01-10-1996
EP 0857774	A	12-08-1998	JP 10219250 A DE 69802975 D1 EP 0857774 A2	18-08-1998 31-01-2002 12-08-1998
EP 0309774	A	05-04-1989	CN 1032182 A DE 3876059 D1 EP 0309774 A2 HK 44096 A JP 1152430 A JP 2532606 B2 KR 9700352 B1 RU 2046390 C1 US 5676880 A US 5770109 A DD 282543 A5	05-04-1989 24-12-1992 05-04-1989 22-03-1996 14-06-1989 11-09-1996 08-01-1997 20-10-1995 14-10-1997 23-06-1998 12-09-1990
WO 9504789	A	16-02-1995	DE 69407050 D1 DE 69407050 T2 WO 9504789 A1 EP 0713515 A1 JP 9503237 T US 5714087 A	08-01-1998 07-05-1998 16-02-1995 29-05-1996 31-03-1997 03-02-1998
EP 0781827	A	02-07-1997	DE 69613332 D1 DE 69613332 T2 EP 0781827 A1 JP 9235553 A US 5866035 A	19-07-2001 18-04-2002 02-07-1997 09-09-1997 02-02-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/05388

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0781827	A		JP 10072583 A	17-03-1998
			TW 414805 B	11-12-2000
			JP 10095977 A	14-04-1998
			JP 10140160 A	26-05-1998
			JP 10204435 A	04-08-1998
WO 0234740	A	02-05-2002	DE 10105313 A1	08-08-2002
			AU 1398302 A	06-05-2002
			WO 0234740 A1	02-05-2002
			WO 0248073 A1	20-06-2002
			AU 1228202 A	06-05-2002
			WO 0234739 A1	02-05-2002
WO 0234739	A	02-05-2002	AU 1228202 A	06-05-2002
			AU 1398302 A	06-05-2002
			WO 0234739 A1	02-05-2002
			WO 0234740 A1	02-05-2002
WO 9800428	A	08-01-1998	DE 19781752 T0	02-09-1999
			WO 9800428 A1	08-01-1998
			GB 2329636 A ,B	31-03-1999
			JP 2000515496 T	21-11-2000
			US 6217792 B1	17-04-2001

In inuales Aktenzeichen

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09K19/46 C09K19/58

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der In Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 731 155 A (CHISSO CORP) 11. September 1996 (1996-09-11)	1,3-10
Y	Seite 6 -Seite 11 Seite 15, Zeile 17 - Zeile 23 Ansprüche; Beispiele ---	1-11
Y	EP 0 533 988 A (MERCK PATENT GMBH) 31. März 1993 (1993-03-31) Seite 4 -Seite 9; Ansprüche ---	1-10
Y	GB 2 328 207 A (MERCK PATENT GMBH) 17. Februar 1999 (1999-02-17) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-11 ---	1,9-11
Y	DE 100 33 912 A (MERCK PATENT GMBH) 3. Mai 2001 (2001-05-03) Ansprüche ---	1,9-11

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

X Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahme

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

***X** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Rechercheberichts

19. September 2002

25/09/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Serbetsoglou, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/05388

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 700 982 A (CHISSO CORP) 13. März 1996 (1996-03-13) Ansprüche ----	1
X	EP 0 681 021 A (CHISSO CORP) 8. November 1995 (1995-11-08) Seite 4 -Seite 5; Ansprüche ----	1
X	EP 0 857 774 A (CHISSO CORP) 12. August 1998 (1998-08-12) in der Anmeldung erwähnt ----	1
A	Seite 16, Zeile 55 -Seite 18, Zeile 45; Ansprüche; Beispiel 7 ----	2
A	EP 0 309 774 A (HOFFMANN LA ROCHE ;NIOPIE MOSCOW RES & PROD ASS (SU)) 5. April 1989 (1989-04-05) Ansprüche ----	1
A	WO 95 04789 A (MERCK PATENT GMBH) 16. Februar 1995 (1995-02-16) Ansprüche ----	1,3,4
A	EP 0 781 827 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 2. Juli 1997 (1997-07-02) Ansprüche ----	1
P,A	WO 02 34740 A (MERCK PATENT GMBH) 2. Mai 2002 (2002-05-02) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ----	1
P,A	WO 02 34739 A (MERCK PATENT GMBH) 2. Mai 2002 (2002-05-02) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ----	1
A	WO 98 00428 A (MERCK PATENT GMBH) 8. Januar 1998 (1998-01-08) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In tionales Aktenzeichen

PCT/EP 02/05388

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0731155 A	11-09-1996	JP 8245961 A DE 69603760 D1 DE 69603760 T2 EP 0731155 A1	24-09-1996 23-09-1999 10-02-2000 11-09-1996
EP 0533988 A	31-03-1993	EP 0533988 A1 DE 59106097 D1 HK 124097 A	31-03-1993 31-08-1995 12-09-1997
GB 2328207 A	17-02-1999	DE 19834162 A1 JP 11302229 A US 2002076510 A1	18-02-1999 02-11-1999 20-06-2002
DE 10033912 A	03-05-2001	DE 10033912 A1 GB 2356399 A	03-05-2001 23-05-2001
EP 0700982 A	13-03-1996	JP 8073856 A DE 69516470 D1 DE 69516470 T2 EP 0700982 A1 US 5618466 A	19-03-1996 31-05-2000 23-11-2000 13-03-1996 08-04-1997
EP 0681021 A	08-11-1995	JP 7300585 A JP 7300582 A CN 1116648 A DE 69506773 D1 DE 69506773 T2 EP 0681021 A1 US 5560865 A	14-11-1995 14-11-1995 14-02-1996 04-02-1999 02-06-1999 08-11-1995 01-10-1996
EP 0857774 A	12-08-1998	JP 10219250 A DE 69802975 D1 EP 0857774 A2	18-08-1998 31-01-2002 12-08-1998
EP 0309774 A	05-04-1989	CN 1032182 A DE 3876059 D1 EP 0309774 A2 HK 44096 A JP 1152430 A JP 2532606 B2 KR 9700352 B1 RU 2046390 C1 US 5676880 A US 5770109 A DD 282543 A5	05-04-1989 24-12-1992 05-04-1989 22-03-1996 14-06-1989 11-09-1996 08-01-1997 20-10-1995 14-10-1997 23-06-1998 12-09-1990
WO 9504789 A	16-02-1995	DE 69407050 D1 DE 69407050 T2 WO 9504789 A1 EP 0713515 A1 JP 9503237 T US 5714087 A	08-01-1998 07-05-1998 16-02-1995 29-05-1996 31-03-1997 03-02-1998
EP 0781827 A	02-07-1997	DE 69613332 D1 DE 69613332 T2 EP 0781827 A1 JP 9235553 A US 5866035 A	19-07-2001 18-04-2002 02-07-1997 09-09-1997 02-02-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In nationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/05388

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0781827 A		JP 10072583 A	17-03-1998
		TW 414805 B	11-12-2000
		JP 10095977 A	14-04-1998
		JP 10140160 A	26-05-1998
		JP 10204435 A	04-08-1998
WO 0234740 A	02-05-2002	DE 10105313 A1	08-08-2002
		AU 1398302 A	06-05-2002
		WO 0234740 A1	02-05-2002
		WO 0248073 A1	20-06-2002
		AU 1228202 A	06-05-2002
		WO 0234739 A1	02-05-2002
WO 0234739 A	02-05-2002	AU 1228202 A	06-05-2002
		AU 1398302 A	06-05-2002
		WO 0234739 A1	02-05-2002
		WO 0234740 A1	02-05-2002
WO 9800428 A	08-01-1998	DE 19781752 T0	02-09-1999
		WO 9800428 A1	08-01-1998
		GB 2329636 A ,B	31-03-1999
		JP 2000515496 T	21-11-2000
		US 6217792 B1	17-04-2001